COMPTES RENDUS
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 JUILLET 1933.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE BOREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation du décret, en date du 30 juin 1933, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Albert Einstein** pour occuper la place d'Associé étranger vacante par le décès de M. *Albert Michelson*.

Il est donné lecture de ce décret.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Aikitu Tanakadaté**, membre de l'Académie des Sciences de Tokio, et au Professeur **G. A. Nadson**, membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., qui assistent à la séance.

CHIMIE CATALYTIQUE. — *Action favorisante du plomb dans les hydrogénations par l'amalgame de sodium.* Note de M. GABRIEL BERTRAND et Mme S. DELAUNEY-AUVRAY.

L'amalgame de sodium est, en présence de l'eau, un réactif d'hydrogénation d'un usage courant dans les laboratoires de chimie. Le mercure ne paraît intervenir que pour modérer la réaction ; chaque atome de sodium (1), agissant sur une molécule d'eau : $Na + H^2O = NaOH + H$, libère de l'hydrogène atomique, plus apte à entrer en combinaison que l'hydrogène moléculaire.

En pratique il n'en est pas entièrement ainsi, une fraction plus ou moins grande de l'hydrogène se dégage à l'état gazeux et l'on doit employer un excès de réactif. Il arrive même, parfois, que l'hydrogénation par l'amalgame de sodium donne lieu à des échecs complets. C'est ainsi que O. Aschan, répétant une expérience de Herrmann sur la réduction de l'acide benzoïque, a d'abord dépensé plusieurs kilos d'amalgane alcalin sans résultat parce qu'il avait préparé son réactif dans une marmite émaillée et qu'une certaine proportion d'étain était passée en dissolution dans l'amalgame. Aschan a recommandé, à la suite de ces expériences, de n'employer que du mercure soigneusement purifié et d'éviter, pour la préparation, de se servir de récipients susceptibles d'introduire des métaux étrangers (2). Baeyer, puis E. Fischer ont éprouvé des déboires analogues; ils ont émis la supposition que des traces de fer pouvaient entraver l'action réductrice de l'amalgame de sodium et ils ont recommandé de préparer celui-ci dans un mortier de porcelaine à partir de mercure aussi pur que possible.

Ces précautions sont devenues classiques, sans que l'on soit parvenu à expliquer le mécanisme de l'action inhibitrice des métaux étrangers au mercure et au sodium. Aussi les résultats que nous avons obtenus en ajoutant de petites quantités de plomb à l'amalgame alcalin présentent-ils à la fois un intérêt pratique et un intérêt théorique (3).

---

(1) Probablement après son union avec le groupement chimique intéressé.

(2) *Ber. d. d. chem. Ges.*, **24**, 1891, p. 1864.

(3) Willstaetter, Seitz et Bumm ont cherché les effets produits par divers métaux, à la concentration d'un millième, sur la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium; ils ont trouvé que la vitesse de cette décomposition était généralement augmentée, mais dans une proportion très variable, suivant les métaux : le cuivre et l'argent agissaient faiblement, le plomb et l'étain étaient plus actifs (*Ber. d. deut. chem. Ges.*, **61**, 1928, p. 871).

Nos expériences ont été effectuées en faisant agir comparativement l'amalgame de sodium pur et le même amalgame additionné de doses croissantes de plomb sur le galactose. Dans cette action, l'hydrogène libéré se fixe sur la fonction aldéhydique du galactose et celui-ci est transformé en dulcite. On peut suivre la marche de la transformation, d'une part, en dosant le galactose restant par son pouvoir réducteur ou son pouvoir rotatoire; d'autre part, en séparant la dulcite. Nous avons employé à la fois ces divers moyens de contrôle.

Le galactose a été préparé par hydrolyse du sucre de lait et purifié par des cristallisations dans l'alcool jusqu'à pouvoir rotatoire constant.

Pour les amalgames, on a pris du mercure distillé dans le vide, du sodium séparé au moment du besoin, en morceaux à surface brillante, de gros lingots de sodium commercial, enfin de la limaille de plomb obtenue avec une râpe fine à partir de cylindres de métal pur du commeree. La proportion de sodium a été de 2,5 pour 100 dans tous les amalgames. Celle du plomb a varié suivant les expériences.

L'amalgame de sodium a été préparé dans un creuset en terre réfractaire, en prenant les précautions connues aujourd'hui dans tous les laboratoires. Pour obtenir l'amalgame au plomb, on mettait la limaille dans une capsule de porcelaine et l'on versait dessus une petite quantité de mercure. Par un léger chauffage et en remuant avec une baguette de verre, l'amalgamation se faisait très facilement. Quand elle était complète, on versait le produit dans le creuset contenant le reste du mercure nécessaire à l'opération. On chauffait et ajoutait le sodium à raison de 25^{g} par kilogramme.

Dès qu'ils étaient formés, les amalgames étaient coulés dans des cuvettes en porcelaine à photographie, où ils cristallisaient par refroidissement. On les enfermait aussitôt après dans des flacons bouchés à l'émeri.

L'amalgame de sodium 2,5 pour 100 est facile à réduire en poudre grossière, très commode pour l'emploi. Il en est de même de ceux qui contiennent en outre 1 ou 2 millièmes de plomb. Mais l'amalgame de sodium à 5 millièmes de plomb est déjà très dur, difficile à pulvériser, de décomposition lente par la solution à hydrogéner : tout en donnant à peu près les mêmes rendements que les amalgames moins riches, il ne se prête donc pas aussi bien aux expériences d'hydrogénation.

Chaque expérience a porté sur 10^{g} de galactose, dissous au bain-marie dans 50^{cm^3} d'eau. La solution était faite dans un flacon à large goulot d'une contenance de 1500^{cm^3}. Après refroidissement, on ajoutait une portion d'amalgame pulvérisé de 50^{g} et, en même temps, un volume d'acide sulfu-

rique au 1/5e, juste suffisant pour saturer la soude qui allait se former. On agitait très vivement. Lorsque la réaction, accompagnée d'un certain dégagement d'hydrogène, était terminée, on refroidissait un peu dans la glace, on ajoutait une nouvelle portion de 50^g d'amalgame, de l'acide sulfurique, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait employé 1^{kg} d'amalgame. La transformation du galactose en dulcite, assez rapide au commencement de l'opération, se ralentit au fur et à mesure et, vers la fin, ne progresse pratiquement plus.

On ajoute assez d'eau pour dissoudre le sulfate de sodium et séparer le mercure par décantation. On lave un peu. On additionne de deux volumes d'alcool à 90° la solution aqueuse; on sépare le sulfate de sodium précipité et l'on amène, après concentration dans le vide, le liquide sucré au volume exact de 200$^{cm^3}$. Sur 1 ou 2$^{cm^3}$ on procède au dosage du galactose restant d'après le pouvoir réducteur. Dans une des expériences, nous avons déterminé aussi le galactose par le polarimètre. Il est alors facile de calculer la quantité de dulcite qui a pu prendre naissance.

Le reste de la solution (198 ou 199$^{cm^3}$) est additionné de 400$^{cm^3}$ d'alcool à 90° bouillant, ce qui permet de séparer, au moins après refroidissement, une nouvelle quantité de sulfate de sodium. Le liquide est concentré dans le vide, d'abord au bain-marie par distillation dans un ballon, puis à froid dans une capsule. On obtient une pâte cristalline que l'on essore, on déplace l'eau mère par un peu d'alcool à 50°, puis on lave avec quelques centimètres cubes de solution aqueuse saturée de dulcite. Finalement, on sèche et l'on pèse les cristaux. On a directement de cette manière le rendement en dulcite, mais à cause de la solubilité de cette substance dans l'eau mère (environ 3 parties et demie dans 100 d'eau à +20°), ce rendement est au-dessous de celui qui est calculé d'après la diminution du pouvoir réducteur. Dans nos expériences, nous avons opéré aussi comparativement que possible en amenant les concentrations au même degré et en lavant avec les mêmes volumes de liquide.

Voici, en négligeant les essais préliminaires, ce que nous avons obtenu :

A. Avec l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100.

	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.
Durée de l'opération	5 h.	5 h. 40 m.	5 h. 15 m.
Dosage volumétrique :			
Galactose restant	3^g,05	2^g,37	3^g,22
Galactose transformé	69,5 %	70,8 %	67,8 %

	Exp. I.	Exp. II.	Exp III.
Durée de l'opération	5 h.	5 h. 40 m.	5 h. 15 m.
Dosage polarimétrique :			
Galactose restant	–	3g,08	–
Galactose transformé	–	68,4 %	–
Dosage pondéral :			
Dulcite pesée	64,2 %	64,6 %	62,1 %

B. Avec l'amalgame de sodium à 2,5 pour 100 additionné de :

	1 ‰ de plomb.		2 ‰ de plomb.	
	Exp. IV.	Exp. V.	Exp. VI.	Exp. VII.
Durée de l'opération	3 h.	3 h. 30 m.	4 h. 30 m.	4 h. 30 m.
Dosage volumétrique :				
Galactose restant	presq. indos.	1g,09	presq. indos.	presq. indos.
Galactose transformé	>90 %	89,1 %	>90 %	>90 %
Dosage pondéral :				
Dulcite pesée	7,73 %	75,8 %	89,9 %	90,9 %

Malgré la multiplicité des opérations, l'entraînement de petites quantités de galactose et de dulcite par le sulfate de sodium, la limite de précision des dosages, on voit qu'il y a une différence très nette entre l'action de l'amalgame de sodium pur et celle du même amalgame additionné de plomb. La différence apparaît encore plus grande si l'on observe que la dulcite recueillie et pesée est beaucoup plus pure quand elle est produite avec le second amalgame qu'avec le premier : elle possède presque d'emblée le point de fusion maximum tandis que l'autre doit être recristallisée une ou deux fois pour arriver au même point.

Ainsi, contrairement à l'opinion classique, l'addition d'un métal étranger à l'amalgame de sodium ne nuit pas forcément à l'action hydrogénante de celui-ci; elle peut même la catalyser positivement, la rendre à la fois plus rapide et plus complète, ce qui présente un grand intérêt au point de vue de la pratique du laboratoire.

Il est encore difficile de donner une théorie convenable des résultats que nous venons de rapporter. Celle qui se présente tout d'abord à l'esprit est la production temporaire d'un hydrure de plomb, mais sans doute est-il préférable, avant d'en faire état, d'attendre de nouvelles expériences.

M. E. Cartan fait hommage à l'Académie de son Ouvrage *Les espaces métriques fondés sur la notion d'aire*, fascicule I des *Exposés de géométrie* publiés sous sa direction.

M. Paul Pascal, par l'organe de M. H. Le Chatelier, fait hommage à l'Académie du Tome X du *Traité de Chimie minérale* publié sous sa direction : *Nickel — Chrome — Cobalt. Étude générale des complexes*, par Mme Raymonde Duval, Mlle Suzanne Veil et MM. Charles Eichner, Paul Job, Victor Lombard. Secrétaire général : Paul Baud.

NOMINATIONS.

M. Maurice Leriche est désigné pour représenter l'Académie, à la place de M. Em. de Margerie, précédemment délégué et empêché, à la XVIe session du *Congrès géologique international* qui se tiendra à Washington du 22 au 29 juillet 1933.

ÉLECTIONS.

M. Émile Marchal est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale par 45 suffrages contre 1 à M. *C. Gorini*, en remplacement de M. *B. Bang* décédé.

M. Édouard Chatton est élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie par 46 suffrages contre 2 à M. *A. Policard* et 1 à M. *L. Boutan*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de *Constructions civiles* du Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première

ligne, M. *Jacques Mesnager* obtient 30 suffrages contre 18 à M. *Eugène Freyssinet*. Il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Eugène Freyssinet* obtient 24 suffrages. Il y a 14 bulletins blancs.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Jacques Mesnager**
En seconde ligne............... M. **Eugène Freyssinet**

PLIS CACHETÉS.

M. **Henri Lalande** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 25 avril 1910 et enregistré sous le n° 7622.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Théorie pathogénique du cancer*.

(Renvoi à la Section de Médecine et de Chirurgie.)

M. **Gaston Melles** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 26 juin 1933 et enregistré sous le n° 10750.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient un mémoire intitulé : *Théorie des nombres. Sommation de deux puissances $n^{ième}$*.

(Renvoi à la Section de Géométrie.)

CORRESPONDANCE.

L'Académie est invitée à prendre part à l'*International automotive Engineering Congress* qui se tiendra à Chicago du 28 août au 4 septembre 1933.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à élire six de ses Membres qui feront partie du *Conseil supérieur de la Recherche scientifique*.

MM. **Pieter Zeeman** et **Albert Einstein**, élus Associés étrangers, adressent leurs remercîments à l'Académie.

M. et M[me] **Frédéric Joliot-Curie** adressent un rapport sur l'emploi qu'ils ont fait d'une subvention qui leur a été accordée sur la *Fondation Loutreuil*, en 1932.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Intégration des systèmes d'équations fonctionnelles*. Note [1] de M. C. **Popovici**.

Considérons un système d'équations

$$(1)\quad \begin{cases} \sum_{k=0}^{p} a^k f[\mathrm{K}] + \sum_{k=0}^{q} b^k \varphi[\mathrm{K}] = g, \\ \sum_{k=0}^{r} c^k f[\mathrm{K}] + \sum_{k=0}^{s} d^k \varphi[\mathrm{K}] = h, \end{cases}$$

où f et φ sont les fonctions inconnues d'une variable x, a^k, b^k, c^k, d^k, g, h et les K des fonctions données de x [$\mathrm{O}(x)$ désigne x].

La méthode que nous donnerons pour trouver f et φ est une extension de la méthode que nous avons donnée pour résoudre des équations intégro-fonctionnelles [2] et pour examiner la nature de l'ensemble des solutions. Nous verrons également que cet ensemble à la puissance de l'ensemble de fonctions.

Pour intégrer le système (1) nous désignerons deux cas :

1° Les transformations $\mathrm{K}(x)$ forment un groupe [3]; par exemple on s'aperçoit qu'il existe une transformation, soit $1(x)$, dont tous les $\mathrm{K}(x)$

---

(1) Séance du 19 juin 1933.

(2) Voir *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 1866-1869; *Circolo Palermo*, 39, 1915, p. 341-344; *Congrès Math. de Bologne*, 3, 1928, p. 121-132; *Bull. des Sc. math.*, 53, juillet-août 1929, p. 213-224 et 232-247; *Rendiconti Lincei*, 6e série, 10, 1929, p. 413; *Mathematica Cluj*, 3, 1930, p. 49-63, etc. On y voit que la méthode s'applique, non seulement lorsque nous faisons dans f et φ des transformations $\mathrm{K}(x)$ sur la variable x, mais aussi lorsque nous faisons sur f et φ eux-mêmes des opérations de différentiation et intégration, combinées ou non avec ces transformations de la variable.

(3) Comme par exemple les opérations de dérivation.

sont des itérés de certains ordres positifs ou négatifs [1]. Alors, par un nombre minimum d'itérations convenables en $1(x)$ faites sur les équations (1), on trouvera un nouveau système d'équations qui nous permettra d'éliminer l'une des fonctions inconnues f ou φ. L'équation qui en résulte, avec une seule fonction inconnue, peut s'intégrer *toujours* par une des méthodes que nous avons donné et, si n est l'ordre de cette équation, nous avons prouvé que la solution générale dépend de n fonctions arbitraires et de leurs itérés, de manière qu'on peut choisir une solution qui coïncide avec n arcs de *courbes arbitrairement données*, dans n intervalles : $\xi_i \xi_i(1)$, $i = 1, \ldots, n$ et les ξ_i arbitraires. Cette solution sera unique.

2° Les transformations $K(x)$ ne forment pas un groupe. Alors désignons les opérateurs A, B, C, D :

$$\mathrm{A}f = \sum_{k=0}^{p} a^k f[\mathrm{K}], \qquad \ldots, \qquad \mathrm{D}\varphi = \sum_{k=0}^{s} d^k \varphi[\mathrm{K}].$$

Nous aurons les équations symboliques :

$$(1') \qquad \begin{cases} \mathrm{A}f + \mathrm{B}\varphi = g, \\ \mathrm{C}f + \mathrm{D}\varphi = h. \end{cases}$$

D'où par déterminants on aura

$$f = \frac{\mathrm{D}g - \mathrm{B}h}{\mathrm{DA} - \mathrm{BC}}.$$

Nous verrons la signification de ce déterminant. Pour le moment remarquons qu'on ne peut l'écrire que si les opérations B et D sont réversibles. Si $\mathrm{BD} \neq \mathrm{DB}$ et si aussi $\mathrm{AC} \neq \mathrm{CA}$ alors, si l'on veut résoudre f, on peut écrire

$$f = \frac{\mathrm{DB}^{-1} g - h}{\mathrm{DB}^{-1}\mathrm{A} - \mathrm{C}}.$$

Mettons

$$\mathrm{DB}^{-1} g - h = \mathrm{M} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{G} = 1 + \mathrm{C} - \mathrm{DB}^{-1}\mathrm{A},$$

on aura

$$f = \mathrm{M} + \mathcal{G}\mathrm{M} + \mathcal{G}^{(2)}\mathrm{M} + \ldots + \mathcal{G}^{(n)}\mathrm{M} + \ldots.$$

(1) Il faut remarquer qu'il peut exister plusieurs itérés d'un même rang négatif, il faudra alors faire un choix des branches.

C'est une solution particulière [1]. Quelle soit convergente ou non [2], il existe une infinité de solutions. On peut les former d'après les méthodes que nous avons donné dans nos travaux antérieurs [2], et il en résulte de la même manière que la solution générale dépend de fonctions arbitraires en nombre de $m \leq p+q+r+s$. On pourra prendre pour f (ou pour φ) des valeurs arbitraires dans des intervalles $\xi_k \xi_k(K)$ où les ξ_k sont m points choisis arbitrairement.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le nombre de zéros d'une classe de fonctions analytiques dans un secteur.* Note [3] de M. **C. E. Winn**.

1. Il est bien connu que pour une fonction entière $f(z)$ d'ordre unité du type moyen, c'est-à-dire pour laquelle, avec $|z|$ assez grand,

$$\log|f(z)| < K|z|, \tag{1}$$

le nombre de zéros dans le cercle $|z| \leq r$ est d'ordre $O(r)$.

Je cherche ici un résultat analogue pour le nombre de zéros $N(r, \alpha)$ contenu dans le secteur

$$|z| \leq r, \qquad |\arg z| \leq \alpha, \tag{2}$$

lorsque $f(z)$ est analytique, satisfaisant à la condition (1) dans le secteur

$$|\arg z| \leq \beta, \qquad \text{où} \qquad 0 < \alpha < \beta \leq \frac{\pi}{2}.$$

Je trouve également que $N(r, \alpha)$ *est d'ordre* $O(r)$, *pourvu qu'on ait sur l'axe réel positif, avec* z *assez grand,*

$$\log|f(z)| > -Hz \quad [4]. \tag{3}$$

---

[1] En effectuant les $\mathcal{G}^{(n)}$ il faut prendre garde que les transformations $K(x)$ ne sont pas toutes permutables.

[2] Pour le cas où $f = M/o$, alors $M = \mathcal{G}(M)$ et s'imposent pour f des solutions logarithmiques; lorsque $f = o/o$, on trouve des solutions qui rappellent la règle du rapport des dérivées.

[3] Séance du 26 juin 1933.

[4] Il est évident que ce théorème reste vrai pour un secteur quelconque d'un angle $2\alpha < 2\beta \leq \pi$, avec une restriction pareille à (3) sur $f(z)$ au long de la bissectrice.

2. En effet, fixons $\beta' > \alpha$ et $< \beta$, et désignons par γ l'angle aigu pour lequel $\sin\gamma = \sin\alpha \operatorname{cosec}\beta'$. On vérifie alors que le cercle S_ν,

$$|z - r_\nu \sin\gamma \operatorname{cosec}(\gamma + \alpha)| \leqq r_\nu \sin\alpha \operatorname{cosec}(\gamma + \alpha) = \rho_\nu \qquad (\nu = 1, 2, \ldots),$$

contient la région annulaire

$$(4) \qquad r_{\nu+1} = r_\nu \sin(\gamma - \alpha) \operatorname{cosec}(\gamma + \alpha) \leqq |z| \leqq r_\nu, \qquad |\arg z| \leqq \alpha.$$

Ainsi, posant $r_1 = r$, on voit facilement que le secteur (2) est couvert, sauf pour une partie à distance finie de l'origine, par la suite de cercles $S_1, S_2, \ldots, S_j$, avec j convenablement grand. Par conséquent, en désignant par n_i le nombre de zéros de $f(z)$ dans S_ν, on déduit que

$$(5) \qquad N(r, \alpha) \leqq m + \sum_{\nu=1}^{r} n_\nu,$$

l'origine étant un zéro d'ordre m.

3. Afin de calculer une borne supérieure pour n_ν, on applique le théorème de Jensen à la fonction

$$g(z) = f(z + \rho_\nu \operatorname{cosec}\beta'),$$

en se servant des conditions (1) et (3) respectivement pour les termes

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|g(re^{i\vartheta})|\,d\vartheta \quad \text{et} \quad \log|g(0)|.$$

Il en ressort que n_ν reste inférieur à un multiple fini de r_ν (pour tout ν). Puis, grâce au rapport *fixe* en (4), entre $r_{\nu+1}$ et r_ν, on déduit de (5) que

$$N(r, \alpha) < Ar;$$

où A dépend seulement de α, β, K et H [1].

4. Je ferai remarquer que l'on parvient à remplir le secteur donné d'angle 2α avec des cercles de rayons convenables circonscrits autour des points $(R_\nu, 0)$, et qui restent intérieurs [2] au secteur d'angle 2β, pourvu que R_ν augmente avec ν en sorte que

$$(6) \qquad \varliminf_{\nu \to \infty} \frac{R_{\nu+1}}{R_\nu} > 1$$

---

[1] On peut supposer que β' est choisi pour rendre A minimum.

[2] Le rapport entre le rayon et la distance du centre de $\arg z = \beta$ doit avoir, en outre, une limite supérieure *moindre que l'unité*.

et

$$(7) \qquad \overline{\lim_{\nu \to \infty}} \frac{R_{\nu+1}}{R_\nu} < \sin(\delta + \alpha) \operatorname{cos\acute{e}c}(\delta - \alpha);$$

où $\sin\delta = \sin\alpha \operatorname{cos\acute{e}c}\beta$. *Il suffit donc que la condition* (3) *soit vérifiée pour des telles valeurs* $z = R_\nu$.

Avec des conditions plus compliquées [1], on peut établir, par une légère modification de construction, la suffisance de (3) pour $z = R_\nu e^{i\vartheta}$ avec $2|\vartheta_\nu| \leqq \vartheta$, pour que, dans le secteur

$$|z| \leqq r, \qquad 0 < \alpha < \beta - \vartheta \leqq \frac{\pi}{2} - \vartheta \qquad (0 < \vartheta < \beta),$$

le nombre de zéros soit d'ordre $O(r)$.

5. Il convient de noter en conclusion que les résultats précédents sont susceptibles d'une extension immédiate au moyen de la transformation $z = \xi^p$ $(p > \frac{1}{2})$. Je me borne à en citer la première :

Si, dans le secteur infini $|\arg z| \leqq \beta \leqq \pi/2p$, *la fonction* $f(z)$ *est analytique, satisfaisant à la condition*

$$\log|f(z)| < K|z|^p,$$

pour assez grand $|z|$, *tandis que, pour des valeurs positives assez grandes de* z,

$$\log|f(z)| > -Hz^p,$$

alors le nombre de zéros de $f(z)$ *dans le secteur*

$$|z| \leqq r, \qquad |\arg z| \leqq \frac{\alpha}{p},$$

où $0 < \alpha < \beta$, *est d'ordre* $O(r)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Rectification de l'Imprimeur au sujet d'une Note de M.* **R. Salem**.

Il s'agit d'une Note de M. **Raphaël Salem**, *Sur une propriété de certaines séries de Fourier*, présentée par M. Émile Borel à la séance du 26 juin 1933 et parue aux *Comptes rendus*, n° 26, page 1951 :

Par suite d'une erreur de mise en pages, les onze premières lignes de la page 1952 doivent être reportées à la fin du texte de la page 1953.

---

[1] Les conditions qui correspondent à (6) et (7) comprendraient, bien entendu, les arguments, ainsi que les modules, des valeurs en question.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'intégrale de Stieltjes représentant une fonction holomorphe à partie réelle positive.* Note [1] de M. **Julius Wolff**, présentée par M. Émile Borel.

Soit $f(z) = f(x+yi) = u(z) + i v(z)$ holomorphe et à partie réelle $u(z)$ positive dans le demi-plan $D(x > 0)$.

Posons

$$\psi(z) = \int_1^z (u\,dy + v\,dx).$$

On sait que, pour $-\infty < t < \infty$, la limite finie existe

$$\lim_{x \succ 0} \psi(x+ti) = \varphi(t),$$

que $\varphi(t)$ est une fonction non décroissante et que, pour chaque z de D,

$$(1)\qquad f(z) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{z-ti} + \frac{1}{1+ti}\right)d\varphi + \lambda z + \mu,$$

où $\lambda \geqq 0$ et μ réel [2].

L'axe imaginaire contient une pleine épaisseur E de valeurs de t pour lesquelles la limite finie $\lim\limits_{x \succ 0} f(x+ti)$ et la dérivée finie $\varphi'(t)$ existent.

Sans nuire à la généralité nous admettrons que $z = 0$ appartient à E. Supposons d'abord $\varphi'(0) = 0$.

On a, pour $x > 0$,

$$(2)\qquad f(x) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{x-ti} + \frac{1}{1+ti}\right)d\varphi + \lambda x + \mu.$$

Or, pour $0 < x < 1$, on a

$$(3)\qquad \left|\int_{-x}^{x}\left(\frac{1}{x-ti} + \frac{1}{1+ti}\right)d\varphi\right| \leqq 2\,\frac{\varphi(x) - \varphi(-x)}{x},$$

quantité tendant vers zéro avec x, en vertu de $\varphi'(0) = 0$.

Par conséquent,

$$(4)\qquad \lim_{x \succ 0} f(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{x \succ 0}\int_{|t|>x}\left(\frac{1}{x-ti} + \frac{1}{1+ti}\right)d\varphi + \mu.$$

---

(1) Séance du 26 juin 1933.

(2) J. Wolff et F. de Kok, *Bull. de la Soc. math. de France*, 60, III-IV, 1932, p. 225.

Comparons l'intégrale dans (4) à l'intégrale

$$\int_{|t|>x}\left(\frac{1}{-ti}+\frac{1}{1+ti}\right)d\varphi.$$

Je dis que la différence entre ces deux intégrales tend vers zéro avec x. En effet, sa valeur absolue est au plus égale à

$$x\int_{|t|>x} t^{-2}\,d\varphi.$$

Étant choisi un nombre $\varepsilon>0$, déterminons h tel que

$$|\varphi(t)|<\varepsilon|t| \qquad \text{pour } |t|\leqq h.$$

L'intégration par parties donne alors, pour $0<x<h$,

$$x\left(\int_x^h t^{-2}\,d\varphi+\int_{-h}^{-x} t^{-2}\,d\varphi\right)$$
$$\leqq x\left\{\frac{\varphi(h)-\varphi(-h)}{h^2}-\frac{\varphi(x)-\varphi(-x)}{x^2}\right\}+4\varepsilon x\left(\frac{1}{x}-\frac{1}{h}\right)<6\varepsilon.$$

De plus,

$$x\int_{|t|>h} t^{-2}\,d\varphi\to 0 \qquad \text{en vertu de} \qquad \int_{|t|>h} t^{-2}\,d\varphi<\infty \text{ [1]}.$$

Nous trouvons ainsi

$$(5) \qquad \lim_{x\to 0} f(x)=\frac{1}{\pi}\lim_{x\to 0}\int_{|t|>x}\left(\frac{1}{ti+1}-\frac{1}{ti}\right)d\varphi+\mu.$$

Supposons maintenant $\varphi'(0)=c>0$. Posons $\varphi=ct+\varphi_1$ dans (2). En nous servant de l'égalité

$$\frac{1}{\pi}\lim_{x\to 0}\int_{|t|>x}\left(\frac{1}{ti+1}-\frac{1}{ti}\right)dt=1,$$

et, en remplaçant $z=0$ par un point arbitraire de E, nous parvenons au résultat suivant :

L'axe imaginaire contient une pleine épaisseur E *de points* αi *tels que*

$$(6) \qquad \lim_{x\to 0} f(x+\alpha i)=\frac{1}{\pi}\lim_{x\to 0}\int_{|t-\alpha|>x}\left(\frac{1}{\alpha i-ti}+\frac{1}{1+ti}\right)d\varphi+\lambda\alpha i+\mu+\varphi'(\alpha).$$

Donc, on rend la formule (1) valable pour les points $z=\alpha i$ de E, en prenant la valeur principale de l'intégrale et en ajoutant $\varphi'(\alpha)$ à μ.

---

(1) *Loc. cit.*, p. 223.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les théorèmes topologiques de la théorie des fonctions de variables réelles.* Note de M. C. **Kuratowski**, présentée par M. Émile Borel.

La théorie des fonctions représentables analytiquement et des fonctions mesurables B, créée par MM. Baire, Borel et Lebesgue, était au début de son développement un chapitre de la théorie des fonctions de variables réelles : on supposait toujours que les arguments et les valeurs des fonctions considérées appartenaient au domaine réel. Dans les recherches ultérieures (Hausdorff, Hahn) on s'est débarrassé de l'hypothèse que les arguments soient réels, en supposant d'une façon plus générale qu'ils appartenaient à un espace métrique arbitraire, tout en admettant toujours que les valeurs soient des nombres réels. Dernièrement on a étendu un grand nombre des théorèmes de cette théorie au cas où les deux espaces, celui des arguments et celui des valeurs, sont des espaces métriques séparables les plus généraux (voir Hausdorff, *Mengenlehre*, p. 267 et suiv., et les Notes de M. Banach et moi dans *Fund. Math.*, 17, p. 275 et suiv.). Les énoncés qui suivent montrent qu'il en est encore de même des théorèmes sur le prolongement des fonctions mesurables B ; ainsi, dans l'état actuel *une grande partie de la théorie des fonctions est devenue un chapitre de la topologie des espaces métriques.*

Théorème. — *Soit $y = f(x)$ une fonction de classe α [1] définie sur un sous-ensemble* A *d'un espace métrique* X *et dont les valeurs appartiennent à un espace complet séparable* Y. *La fonction $f(x)$ peut être prolongée sans altérer sa classe sur un ensemble* E *de classe $\alpha + 1$ multiplicative.*

Si, en outre, l'ensemble A *est de classe α multiplicative > 0, la fonction $f(x)$ se laisse prolonger sur l'espace* X *entier* (E = X) [2].

---

(1) Les ensembles fermés et ouverts sont dits de classe 0 *multiplicative* et *additive* respectivement. D'une façon générale, α étant un nombre transfini $< \Omega$, les produits (sommes) dénombrables d'ensembles de classes $< \alpha$ sont dits de classe α multiplicative (additive). Les ensembles qui sont simultanément de classe α multiplicative et additive sont dits *ambigus* de classe α. Une fonction $f(x)$ est dite (mesurable B) *de classe* α, lorsque, quel que soit l'ensemble fermé F, l'ensemble des x tels que $f(x)$ appartient à F est de classe α multiplicative.

Pour les termes *métriques*, *séparables* et *complets*, voir Fréchet, *Espaces abstraits*.

(2) Ce dernier (pour les fonctions à valeurs réelles) se trouve, par exemple, chez M. Hausdorff, *loc. cit.*

Corollaire. — *Dans les mêmes hypothèses, la fonction $f(x)$ se laisse prolonger sur l'espace entier de façon qu'elle devient une fonction de classe $\alpha+1$ (quel que soit* A) (¹).

La démonstration du théorème (²) repose sur quelques propriétés des ensembles relativement ambigus. On prouve d'abord que A étant un ensemble de Cl. mult. $\alpha > 0$ et B un ensemble ambigu de Cl. α relativement à A, B peut être mis sous la forme B = AC, où C est ambigu de Cl. α (dans l'espace entier). On en déduit ensuite la généralisation suivante : étant donnés un ensemble arbitraire A et un système d'ensemhles $\{B_{i_1\ldots i_n}\}$ ambigus de classe α relativement à A et tels que, quel que soit n, on a :

$$A = \Sigma_{i_1\ldots i_n} B_{i_1\ldots i_n} \quad \text{et} \quad B_{i_1\ldots i_n} B_{j_1\ldots j_k} = 0$$

pour $k \leq n$ et $(i_1\ldots i_k) \neq (j_1\ldots j_k)$, il existe alors une suite infinie d'ensembles A_n de classe $\alpha+1$ multiplicative et un système d'ensembles $\{C_{i_1\ldots i_n}\}$ ambigus de classe α relativement A_n et tels que :

$$A_n = \Sigma_{i_1\ldots i_n} C_{i_1\ldots i_n}, \qquad C_{i_1\ldots i_n} C_{j_1\ldots j_k} = 0, \qquad AC_{i_1\ldots i_n} = B_{i_1\ldots i_n}.$$

De plus, si A est de classe α multiplicative, on peut poser A_n = l'espace entier, quel que soit n.

Cela étant, considérons la fonction $f(x)$ de notre théorème. D'après une proposition générale (provenant de M. de la Vallée Poussin et démontrée dans le cas général par M. Banach, *loc. cit.*), la fonction $f(x)$ peut être approchée uniformément par une suite de fonctions $f_n(x)$ de classe α sur A et telles que l'ensemble des valeurs de chacune d'elles est isolé

$$f_n(A) = \{y_n^i\} \quad (i = 1, 2, \ldots).$$

Posons

$$B_{i_1\ldots i_n} = [f_1^{-1}(y_1^{i_1})]\ldots[f_n^{-1}(y_n^{i_n})]$$

et prolongeons la fonction $f_n(x)$ sur l'ensemble A_n en convenant que $f_n(x) = y_n^{i_n}$ pour x appartenant à $C_{i_1\ldots i_n}$. On prouve sans difficulté que les fonctions $f_n(x)$, ainsi prolongées, sont de classe α sur A_n et convergent uniformément sur l'ensemble $E = A_1 A_2 \ldots$. La limite d'une suite uniformément convergente de fonctions de classe α, étant elle-même de classe α, le théorème se trouve démontré.

Le corollaire en est une conséquence immédiate.

(¹) Pour le cas des valeurs réelles, voir W. Sierpinski, *Fund. Math.*, 16, 1931, p. 81.

(²) La démonstration détaillée paraîtra dans mon livre *Topologie I*, *Coll. Monografje Matematyczne*, 3 (sous presse).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une constante liée à chaque ensemble plan fermé et sur son application.* Note [1] de M. F. **Leja**, présentée par M. Émile Borel.

1. Soient E un ensemble fermé et borné des points du plan et O un point fixe appartenant à E ou non. Considérons $n+1$ points quelconques

(1) $$P_0, \quad P_1, \quad \ldots, \quad P_n$$

appartenant à E et désignons par t_{jk} l'aire du triangle OP_jP_k

(2) $$t_{jk} = \frac{1}{2} OP_j . OT_k . \sin \sphericalangle (OP_j, OP_k) \qquad (j, k = 0, 1, \ldots, n),$$

et par $T_j(P) = T_j(P_0, P_1, \ldots, P_n)$ le produit suivant

(3) $$T_j(P) = t_{j0} . t_{j1}, \ldots, t_{jj-1} . t_{jj+1}, \ldots, t_{jn} \qquad (j = 0, 1, \ldots, n).$$

Le plus petit des $n+1$ produits (3), qui sera désigné par

$$\min_{(j)} T_j(P),$$

varie avec les points (1); lorsque ces points parcourent arbitrairement l'ensemble E, le dernier minimum atteint son maximum qui sera désigné comme il suit

(4) $$T_n = T_n(E, O) = \max_{(P)} \left\{ \min_{(j)} T_j(P) \right\}.$$

Posons encore

(5) $$t_n = t_n(E, O) = \sqrt[n]{T_n(E, O)}, \qquad \text{pour } n = 1, 2, \ldots;$$

on peut démontrer ce que voici :

I. *Pour chaque ensemble plan fermé et borné* E *et pour chaque point* O *la suite* (5) *tend toujours vers une limite déterminée*

(6) $$t_n \to t(E, O),$$

qui dépend de E *et de* O.

2. Il suit immédiatement des formules (2)-(5) que la limite $t(E, O)$ est non négative et qu'on a

$$t(E, O) \leqq t(E', O), \qquad \text{si } E \subset E'.$$

La limite $t(E, O)$ sera appelée *l'écart* de l'ensemble E par rapport au point O. Voici quelques propriétés de cette constante :

---

[1] Séance du 26 juin 1933.

Soit P un point quelconque de l'ensemble E différent du point O; je dirai que P est un point frontière de E par rapport au centre O si la demi-droite issue du point O et passant par P ne contient aucun point de E en dehors du segment fermé OP. L'ensemble de tous les points frontières de E par rapport à O sera dit *la frontière de* E *par rapport au centre* O. Or, on peut établir les propositions suivantes :

II. *Si* E_0 *est la frontière de* E *par rapport au centre* O *on a, quel que soit* E,

$$t(E_0, O) = t(E, O).$$

III. *Si l'ensemble frontière* E_0 *de* E *par rapport au centre* O *est fini ou dénombrable on a toujours* $t(E, O) = 0$ [1].

IV. *Si la frontière* E_0 *de* E *par rapport au centre* O *contient une courbe continue (arbitrairement petite) on a toujours* $t(E, O) > 0$.

3. La notion de l'écart d'un ensemble par rapport à un point joue un rôle dans la théorie des séries des polynomes homogènes de deux variables. Soit

$$(7)\qquad \sum_{n=0}^{\infty} Q_n(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_{n,0}x^n + a_{n+1,1}x^{n-1}y + \ldots + a_{0,n}y^n)$$

une telle série où les variables x et y sont supposées d'être réelles. On peut établir ce que voici :

V. *Pour que la série* (7) *possède un domaine de convergence uniforme il suffit que cette série soit uniformément bornée dans un ensemble plan* E *quelconque (fermé ou non), mais tel qu'on ait*

$$(8)\qquad t(E', O) > 0,$$

où le point O *est l'origine de coordonnées et l'ensemble* $E' = E +$ *les points limites de* E.

4. Observons que la notion de l'écart d'un ensemble plan peut facilement être étendue aux ensembles fermés situés dans l'espace de deux variables complexes x et y. Il suffit pour ce but de remplacer dans les formules (3), (4) et (5) l'expression (2) par la suivante :

$$t_{jk} = \frac{1}{2} |x_j y_k - x_k y_j| \qquad (j, k = 0, 1, \ldots, n),$$

où (x_i, y_i), $i = 0, 1, \ldots, n$ sont les coordonnées complexes du point P_i; on a supposé que le point fixe O se trouve à l'origine de coordonnées.

---

[1] Cette proposition peut être déduite d'un théorème général dû à M. M. Fekete, *Math. Zeitschrift*, 32, 1930, p. 108-114.

CALCUL GRAPHOMÉCANIQUE. — *Sur un nouveau procédé de résolution des équations.* Note de M. **Paul Boisseau**, présentée par M. M. d'Ocagne.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'emploi du système de coordonnées dit à abscisses enroulées apportait une grande simplification dans la construction des appareils d'intégration mécanique et nous indiquions que la méthode était susceptible de nombreuses applications.

En particulier, nous allons voir qu'elle se prête avantageusement à la détermination des racines d'une équation quelconque $f(x)=0$.

On peut évidemment, comme en coordonnées cartésiennes, faire usage de la méthode, bien connue, d'intégrations successives si l'on a affaire à une équation entière en x ou à une équation non entière mais dont une dérivée d'ordre quelconque est représentée par une courbe facile à construire. Remarquons seulement que l'intégraphe employé est d'une construction et d'un maniement plus simples en coordonnées à abscisses enroulées.

Mais, dans ce dernier système de coordonnées, une autre méthode de résolution mécanique des équations, que l'on pourrait appeler méthode de la courbe dérivée, s'applique avec facilité.

Ayant tracé, en effet, la courbe dérivée $y=f'(x)$ relative à l'équation $f(x)=0$, si nous la faisons parcourir par la roulette du planimètre, le déroulement Δ de celle-ci s'exprimera par la relation

$$\Delta=f(x)-f(0).$$

En conséquence, pour chaque racine de l'équation $f(x)=0$, le compteur de la roulette indiquera la graduation $n_0-f(0)$ si n_0 est la graduation au départ sur l'axe d'origine.

Comme on connaît la valeur de $n_0-f(0)$, les positions du planimètre correspondant aux racines seront vite déterminées.

Cette méthode s'applique avec succès à toutes les équations $f(x)=0$ dont le premier membre admet une dérivée représentable par une courbe simple à établir.

Dans le cas des équations entières en x, elle permettra d'abaisser d'une unité le degré de la courbe à tracer.

---

[1] *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1863.

Mais, si l'équation entière de degré n ne possède pas de termes en x de degré inférieur à p, nous allons voir qu'il est possible d'abaisser de p unités ce degré par un changement de variable approprié.

Posant en effet $x = \pm z^{\frac{1}{p}}$, nous pourrons écrire

$$y = f(x) = \sum_p^n a_k x^k + a_0 = \sum_p^n \pm a_k z^{\frac{k}{p}} + a_0,$$

$$\frac{dy}{dz} = \sum_p^n \pm \frac{\mathrm{K} a_k}{p} z^{\frac{k}{p}-1} = \sum_p^n \pm \frac{\mathrm{K} a_k}{p} x^{k-p}.$$

En prenant donc comme abscisses les valeurs de z et comme ordonnées celles de dy/dz, qui sera de degré $(n-p)$ en x, nous pourrons obtenir les racines de l'équation $f(x) = 0$ au moyen du planimètre.

Ce changement de variable s'appliquera souvent, d'une façon heureuse, aux équations que l'on rencontre dans la pratique, et, en particulier, à celles qui sont de la forme

$$\mathrm{A}x(1+x)^n + \mathrm{B}(1+x)^n + \mathrm{C} = 0$$

et qui se présentent dans les problèmes financiers relatifs aux annuités et aux amortissements.

AÉRODYNAMIQUE. — *Soufflerie aérodynamique pour essais de modèles aux grandes vitesses.* Note de M. **W. Margoulis**, présentée par M. M. d'Ocagne.

Le fonctionnement des souffleries aérodynamiques, établies jusqu'à présent en vue de la réalisation de grandes vitesses, demande une dépense de puissance motrice très élevée : de l'ordre de 10 CV par centimètre carré de section de la veine dans la chambre d'expériences. Ainsi une soufflerie de 8^cm de diamètre nécessite l'emploi d'un moteur de 500 CV.

La valeur élevée de la puissance tient d'abord à l'emploi de l'air comprimé (5-8 kg/cm²) utilisé généralement par ces souffleries et ensuite à la non-récupération de l'énergie cinétique de l'air après son passage dans la chambre d'expériences.

Dans ma Note : *Nouvelle méthode d'essai de modèles en souffleries aérodynamiques* (*Comptes rendus*, 171, 1920, p. 997), j'ai proposé l'emploi des faibles pressions en vue de l'obtention de grandes vitesses spécifiques

(rapports des vitesses dans la chambre d'expériences à la vitesse du son dans cette même chambre) [1].

L'application de ce principe combinée avec la récupération de l'énergie cinétique de l'air m'a permis de réaliser à la demande d'une administration de l'État, une soufflerie à fonctionnement continu de 8^{cm} de diamètre avec un moteur de 50 CV seulement.

L'air pris à la pression atmosphérique se détend dans une première tuyère précédant la chambre d'expériences; il est recomprimé ensuite dans une deuxième tuyère, puis dans un exhausteur qui le rejete dans l'atmosphère. Le problème de la recompression maximum d'un gaz, animé d'une vitesse supérieure à celle du son, aux dépens de son énergie cinétique n'a pas été, à ma connaissance, étudiée expérimentalement jusqu'à présent [2].

De plus, j'ai pu constater que, ni la théorie de la compression polytropique de Proell, basée sur l'hypothèse d'un coefficient de frottement constant (ou même variable), ni celle de Prandtl, supposant une compression par onde de choc droite, ne correspondaient à la réalité des faits.

Après de nombreuses expériences, je suis arrivé à des formes de tuyères qui m'ont permis de réaliser des rendements (l'unité moins la puissance nécessaire pour comprimer adiabatiquement l'air entrant dans l'exhausteur jusqu'à la pression atmosphérique divisée par l'énergie cinétique de l'air dans la chambre d'expérience), allant de 0,90 pour des vitesses inférieures à celle du son à 0,70 pour des vitesses doubles de celle du son.

La vitesse spécifique maximum que j'ai pu atteindre avec l'exhausteur employé est de 2,7; elle correspond à une vitesse de 925 m/sec, soit 3320 km/h dans l'air libre.

Le laboratoire aérodynamique que j'ai établi comprend en plus un dispositif de mesure des pressions en différents points du modèle essayé, une balance pour mesurer directement les efforts totaux supportés par le modèle, et en collaboration avec M. Liebessar (Institut d'Optique), une installation optique permettant la vision et la photographie des ondes de

---

(1) Dans cette même Note, j'avais proposé l'utilisation de hautes pressions permettant la réalisation de nombres de Reynolds égaux à ceux des avions en vol. Des souffleries basées sur ce principe ont été construites depuis aux États-Unis et en Angleterre.

(2) On a certainement effectué de nombreuses expériences sur les injecteurs, mais dans ces appareils le phénomène est considérablement compliqué par la présence du fluide induit. Les résultats obtenus, quoique pratiquement très intéressants, correspondent à des rendements déplorables qui ne pourraient pas être admis dans une soufflerie.

compression et de détente dus aux modèles, soit par la méthode des ombres de Dvorak-Boys, soit par la méthode de l'écran de Foucault-Topler.

Une des principales difficultés de l'expérimentation aux grandes vitesses (difficulté jusqu'à présent passée sous silence par les expérimentateurs) consiste dans la réalisation de valeurs sensiblement constantes de la vitesse et de la pression dans la chambre d'expériences.

L'expérience m'a montré que cette condition ne pouvait être remplie (en plus des formes spéciales des tuyères) que si les dimensions de la veine d'air étaient très supérieures à celles du modèle; le rapport des dimensions doit être beaucoup plus élevé que dans les souffleries à faible vitesse. On voit ainsi combien la question de la réduction de la puissance motrice est importante: la réduction que j'ai déjà réalisée pourrait d'ailleurs être poussée beaucoup plus loin en complétant, conformément à ma Note de 1920, la soufflerie actuelle par un circuit de retour et en procédant, préalablement aux expériences, à la raréfaction de l'air. J'ajouterai, en terminant, que l'emploi de faibles pressions réduit considérablement les efforts subis par le modèle et permet ainsi de le fixer par des supports introduisant un minimum de perturbations, condition extrêmement importante pour les souffleries à grande vitesse.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'absorption spontanée des rayonnements et la déviation des raies spectrales des nébuleuses.* Note (¹) de M. **Émile Sevin**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Nous avons exposé récemment que les rayonnements électromagnétiques étaient constitués par de véritables courants électriques transversaux, caractérisés par deux vecteurs associés, qui représentent respectivement une densité de quantité de mouvement et une densité de quantité d'électricité, le flux des vecteurs en cause ne se conservant qu'à la condition que la densité μ de l'éther ne dépende pas directement du temps (²). Depuis nous avons montré que l'univers était en état de contraction, que l'éther se condensait et que μ augmentait progressivement (³); nous nous trouvons ainsi conduit à poser $\partial\mu/\partial t = \alpha$ et à rechercher les conséquences de cette légère correction.

(¹) Séance du 26 juin 1933.
(²) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1379.
(³) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1783.

Le phénomène ne reste pas rigoureusement transversal. Désignons, en effet, par Δq, $\Delta q'$ et $\Delta q''$ les composantes des densités de quantité de mouvement d'une onde plane suivant trois axes (O, x, y, z), la propagation étant orientée de O vers x. L'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial\,\Delta q}{\partial x} + \frac{\partial\,\Delta q'}{\partial y} + \frac{\partial\,\Delta q''}{\partial z} = -\frac{\partial u}{\partial t} = -\alpha;$$

et, $\Delta q'$ et $\Delta q''$ étant respectivement indépendants de y et de z, cette équation se réduit à

$$\frac{\partial\,\Delta q}{\partial x} = -\alpha.$$

Elle nous apprend qu'un courant électrique, présentant les caractères d'un courant de conduction, prend naissance dans la direction de la propagation; c'est un courant résistant, et l'énergie dépensée pour l'entretenir doit être absorbée par l'éther.

Soient $\Delta\varepsilon$ la densité de l'énergie de l'onde et α/r le coefficient d'absorption; exprimons la loi habituelle du phénomène :

(1) $$d\,\Delta\varepsilon = -\frac{\alpha}{r}\Delta\varepsilon\,dt.$$

En l'espèce, elle définit un effet Joule, r a les dimensions d'une densité de masse et caractérise l'inertie opposée par l'éther lorsque ses particules sont mises en état d'agitation thermique. Dès lors, $dx = c\,dt$ étant le parcours de l'onde pendant le temps dt, l'énergie dépensée vaut $\Delta q\,\alpha\,dx/r$, et la grandeur Δq, qui correspond à l'état stable, résulte de l'équation

$$\frac{\Delta q\,\alpha\,dx}{r} = \frac{\Delta q\,\alpha\,c\,dt}{r} = \frac{\alpha}{r}\Delta\varepsilon\,dt.$$

On trouve immédiatement : $\Delta q = \Delta\varepsilon/c$, et il apparaît ainsi qu'il intervient, dans l'onde classique, une quantité de mouvement dont la grandeur est identique à celle qui correspond à l'hypothèse des photons. Il n'échappera pas que ce résultat est fort important pour interpréter, de façon rationnelle, les phénomènes où les ondes et les particules matérielles sont en présence.

Mais, le processus de l'absorption ne mettant en jeu aucune action parallèle au plan de l'onde, l'amplitude des vibrations $\Delta q'$ et $\Delta q''$ n'est pas modifiée et la perte d'énergie ne touche que la fréquence ν de ces vibra-

tions. Dans ces conditions, de l'équation (1) on tire :

$$d\nu^2 = -\frac{\alpha}{r}\nu^2\,dt \quad \text{ou} \quad d\nu = -\frac{1}{2}\frac{\alpha}{r}\nu\,dt.$$

C'est la loi du déplacement des raies spectrales des nébuleuses : la diminution relative de la fréquence est proportionnelle à la durée du parcours ou, si l'on préfère, à la distance; l'effet est équivalent à celui d'une vitesse d'éloignement qui serait elle-même proportionnelle à la distance.

Il y a donc simultanément absorption et diminution de la fréquence des rayonnements ; l'absorption relative est double de la diminution relative de la fréquence, et l'on peut calculer le coefficient d'absorption α/r à partir de la formule de M. Hubble :

$$\frac{\alpha}{r} = -\frac{2}{dt}\frac{d\nu}{\nu} = \frac{2}{365 \times 86400 \times 3{,}23 \times 1790 \times 3 \times 10^5} = 3{,}66 \times 10^{-17}\ \text{sec}^{-1}.$$

C'est une constante universelle.

Résumons les résultats auxquels nous sommes parvenu. Si, à côté de l'éther, on envisage une masse bien définie de matière, l'univers doit se trouver en équilibre. C'est l'anéantissement de la matière qui provoque l'évolution et en fixe l'allure ; cette évolution est caractérisée par une contraction très lente, et il n'y a aucune raison pour abandonner le diagramme de Russell concernant les phases successives de l'activité des étoiles. L'anéantissement de la matière est d'ailleurs le phénomène brutal qui alimente celles-ci en énergie et leur permet de rayonner ; ce phénomène n'est pas uniforme, si l'on envisage un astre déterminé, et cette particularité nous a conduit à une interprétation simple de l'évolution des systèmes binaires [1].

Parallèlement à l'anéantissement brutal, il y a diminution lente et progressive de l'énergie disponible. Une portion de l'énergie ainsi libérée se retrouve dans le rayonnement cosmique, qui prend naissance par un processus régulier, et le surplus doit être absorbé par l'éther; l'entropie croît. Les rayonnements électromagnétiques n'ont qu'une existence éphémère; ils sont également absorbés par l'éther (de 1/10e environ en 100 millions d'années) et, en même temps, la fréquence des vibrations diminue.

L'univers tend inéluctablement vers un état final ; si l'anéantissement de la matière doit être complet, le rayon s'annulera, il ne subsistera qu'une masse d'éther dont les particules seront en état d'agitation thermique et l'entropie aura atteint une grandeur ne pouvant être dépassée.

---

(1) *Bull. astron.*, 7, II, 1932, p. 61.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie du mouvement brownien et la méthode opératorielle.* Note de M. **Jacques Métadier**, présentée par M. Jean Perrin.

Dans des Notes précédentes, nous avons indiqué une méthode nouvelle, la méthode opératorielle, pour étudier le mouvement brownien. Dans la présente Note, nous allons relier cette méthode à la méthode classique utilisée, depuis Einstein, par Smoluchowski, Francis Perrin et Höstinsky.

Désignons par $\Phi(A, B, t_A, t_B)\,d\tau_B$ la probabilité à l'instant t_A du passage d'une particule d'une position A à une position située à l'intérieur d'un volume $d\tau_B$ entourant le point B à l'instant t_B. La fonction Φ mesure la densité de probabilité de ce passage.

Les fonctions Φ satisfont à l'équation de Chapman-Kolmogoroff

$$(1)\qquad \Phi(A, B, t_A, t_B) = \iiint_V \Phi(A, M, t_A, t_M)\,\Phi(M, B, t_M, t_B)\,d\tau_M$$

et aux conditions

$$\Phi \geqq 0, \qquad \lim_{t_B = t_A} \Phi(A, B, t_A, t_B) = 0, \qquad \iiint_V \Phi(A, M, t_A, t_M)\,d\tau_M = 1.$$

Soit, d'autre part, une fonction « de répartition » $p(M, t)$, analogue à celle utilisée dans la théorie de la diffusion, telle que la probabilité pour qu'une particule soit dans un volume $d\tau_M$ entourant le point M à l'instant t. Soit

$$p(M, t)\,d\tau_M.$$

Si V est le volume dans lequel peuvent se déplacer les particules, on a, à l'instant t,

$$(2)\qquad \int_V p(M, t)\,d\tau = 1.$$

Les fonctions p doivent, en outre, répondre aux conditions suivantes :

$$(3)\qquad p(M, t) \geqq 0,$$

$$(4)\qquad \frac{\partial p}{\partial t} = \mathcal{H} p,$$

équation de diffusion généralisée [1], avec

$$(5)\qquad \mathcal{H} = D\Delta - \operatorname{div}\left(\frac{\vec{}}{\nu}\right).$$

---

[1] *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1173, et 195, 1932, p. 649.

On trouve que $p(B, t_B)$ et $p(A, t_A)$ sont reliées par la relation suivante, où figure Φ comme noyau :

$$(6) \qquad p(B, t_B) = \int \Phi(A, B, t_A, t_B)\, p(A, t_A)\, d\tau_A.$$

Par ailleurs, la méthode opératorielle nous indique qu'il existe un opérateur $\mathcal{U}(t)$ tel que

$$(7) \qquad p(M, t) = \mathcal{U}(t)\, p(M, 0).$$

J.-L. Destouches (¹), qui a donné l'expression de cet opérateur sous forme d'une série de puissances de t, a montré qu'il dépend uniquement de l'opérateur $\mathcal{H}$.

De plus, $\mathcal{U}$ définit une transformation fonctionnelle, puisque à chaque fonction $p(M, 0)$ opérable par $\mathcal{U}$ correspond une fonction $p(M, t)$.

Cette transformation est équivalente à celle définie par (6). En remplaçant t par $t' + t''$ dans (7) et en prenant l'origine des temps d'abord à 0 puis à t', on trouve

$$(8) \qquad \mathcal{U}_0(t' + t'') = \mathcal{U}_{t'}(t'')\, \mathcal{U}_0(t').$$

L'indice 0 ou t' indique l'instant auquel $\mathcal{U}$ se réduit à la transformation identique.

Ceci montre comment se composent deux transformations $\mathcal{U}$ et cette relation (8) correspond à l'équation de Chapman-Kolmogoroff.

Si $\mathcal{H}$ est indépendant du temps, $\mathcal{U}_{t'}(t'') = \mathcal{U}_0(t'')$ mais, dans le cas général, ces deux opérateurs sont différents.

D'après la condition $\int_V p(M, t)\, d\tau_M = 1$, on voit que $\mathcal{U}$ est une transformation qui laisse invariante cette intégrale et, en vertu de (7), on a :

$$\int \mathcal{H}\, p(M, t)\, d\tau_M = 0.$$

On peut donc rapprocher, d'une part, les équations (6) et (7) et d'autre part, l'équation de Chapman-Kolmogoroff (1) et l'équation (8). Ces deux équations définissent le produit de deux transformations équivalentes. Ce sont des transformations fonctionnelles linéaires. Elles forment un groupe et l'intégrale $\int p(M, t)\, d\tau_M$ est un invariant.

(¹) J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 518.

Conclusion. — On voit que les deux méthodes d'étude sont équivalentes. Selon les cas, on aura intérêt à prendre l'une ou l'autre. La transformation $\mathfrak{U}$, qui peut être exprimée au moyen d'une série d'opérateurs différentiels, équivaut, en somme, à la transformation intégrale définie par l'équation (6).

Ainsi, la façon dont $p(M, t)$ est relié à $p(M, t_0)$ peut être exprimée par (6) sous forme d'une transformation intégrale, ou par (7) au moyen de l'opérateur $\mathfrak{U}$. Si l'on connaît l'équation de diffusion (4) à laquelle doit satisfaire p, cette dernière méthode apparaît préférable puisque l'on connait la forme de $\mathfrak{U}$, alors que la fonction Φ doit être calculée. La méthode opératorielle semble donc avantageuse dans l'étude de tous les problèmes qui se présentent sous la forme d'une équation du type (4), c'est-à-dire d'une équation de diffusion.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une application du principe de Doppler Fizeau aux machines électriques.* Note de M. **H. Parodi**, présentée par M. Paul Janet.

La théorie des induits à bobinage continu (induit Gramme ou induit tambour) montre que dans un système d'axes lié au champ inducteur, il existe une courbe $e = f(\theta, \alpha)$ définissant la tension entre deux points de l'induit situés dans les plans passant par l'axe de l'induit faisant avec le plan définissant la direction du champ des angles θ et $\theta + \alpha$. L'angle constant α est égal à $2\pi/2$ dans une machine monophasée; $2\pi/3$ dans une machine triphasée, etc.

Si l'on considère un induit ayant m lames au collecteur comme une machine à m phases, on sait, en faisant ici abstraction des phénomènes de commutation, que les courbes de tension afférentes à chaque section rapportées à des axes liés à l'induit sont décalées dans le temps d'une durée $\tau_1 = 1/mf_1$, en appelant f_1 la fréquence du courant produit dans l'induit par la rotation de celui-ci par rapport au champ. Si l'on suppose que l'induit tourne à une vitesse correspondant à une fréquence f_2 comptée en supposant le champ fixe, on voit que la durée pendant laquelle les balais fixes restent en contact avec une lame est $\tau_2 = 1/mf_2$ et que le phénomène de captation peut être décrit comme il est indiqué dans le tableau ci-après :

Rang de la lame (ou de la phase) en contact avec une ligne de balais.	Tension recueillie.	Intervalle de temps pendant lequel cette tension est recueillie.	Époques auxquelles la tension s'annule dans la phase (ou lame) considérée.
1............	$f(t)$	t à $t+\tau_2$	$t=0 \quad +\mathrm{K}m\tau_1$
2............	$f(t-\tau_1)$	$t+\tau_2$ à $t+2\tau_2$	$t=\tau_1 \quad +\mathrm{K}m\tau_1$
3............	$f(t-2\tau_1)$	$t+2\tau_2$ à $t+3\tau_2$	$t=2\tau_1+\mathrm{K}m\tau_1$
$\lambda+1$........	$f(t-\lambda\tau_1)$	$t+\lambda\tau_2$ à $t+(\lambda+1)\tau_2$	$t=\lambda\tau_1+\mathrm{K}m\tau_1$

La courbe d'onde de la tension recueillie sera formée par la superposition des éléments de courbes de tension de durée τ_2 découpés sur des courbes d'ondes identiques décalées de τ_1 les unes par rapport aux autres. La période de cette courbe d'onde sera obtenue en cherchant l'intervalle minimum de temps compris entre deux zéros successifs de l'onde correspondant à un même sens de croissance.

Supposons que les zéros correspondants aient comme valeurs

$$\lambda_1\tau_1+km\tau_1 \quad \text{et} \quad \lambda_2\tau_1+km\tau_1.$$

La période sera donc la plus petite différence entre ces deux quantités ou

$$(\lambda_2-\lambda_1)\tau_1+(k'-k)m\tau_1.$$

D'autre part cette période est également la plus petite valeur entière de

$$(\lambda_2-\lambda_1)\tau_2.$$

On aura donc

$$(\lambda_2-\lambda_1)\tau_2=(\lambda_2-\lambda_1)\tau_1+(k'-k)m\tau_1,$$

et la plus petite valeur correspondra à $k'-k=1$.

On aura donc

$$(\lambda_2-\lambda_1)\tau_2=(\lambda_2-\lambda_1)\tau_1+m\tau_1,$$

le second membre représentant la période $\tau=1/f$ de l'onde obtenue.

On aura alors successivement

$$(\lambda_2-\lambda_1)(\tau_2-\tau_1)=m\tau_1$$

et

$$(\lambda_2-\lambda_1)\tau_2=\tau=\frac{m\tau_1\tau_2}{\tau_2-\tau_1}=\frac{1}{\frac{1}{m\tau_1}-\frac{1}{m\tau_2}}=\frac{1}{\frac{1}{\tau}},$$

d'où $f=f_1-f_2$. Les fréquences se composent linéairement comme dans le principe de Doppler-Fizeau.

Cette analogie se transforme en identité si, au lieu de considérer une

machine à collecteur (captation discontinue), on considère une machine à balais navettes [1] (captation continue). Dans ce cas, chaque ligne de balais est remplacée par un système de balais frottant en même temps, d'une part sur le conducteur de l'induit Gramme, d'autre part, sur une bague fixe, fendue, rèliée électriquement à un conducteur extérieur fixe (au besoin par l'intermédiaire d'un jeu de bagues auxiliaires). Si les balais navettes se déplacent suivant la loi $\theta = \varphi(t)$ la tension entre balais navettes sera

$$e = f[\theta, \alpha] = f[\varphi(t), \alpha] \quad \text{ou} \quad = \mathrm{F}(t, \alpha).$$

Cette fonction sera une fonction périodique du temps de période T si à tout accroissement de temps T correspond une rotation des balais navettes autour de l'axe de l'induit de 2π. Suivant le mode de déplacement des balais navettes on pourra obtenir du courant continu $\theta = \text{const.}$ ou du courant mono ou polyphasé de fréquence f si les balais tournent par rapport au champ à une vitesse correspondant à cette fréquence. Dans un système d'axes liés aux balais navettes, et par suite aux conducteurs extérieurs, tout se passe comme si l'onde de tension se déplaçait par rapport à un observateur (récepteur ou balais) à une vitesse constante $\omega = 2\pi f$.

La loi de composition des fréquences découle donc directement du principe de Doppler-Fizeau.

La forme de la courbe d'onde dépend de la loi de variation de la vitesse des bagues des balais navettes pendant la période.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'arc à pression normale dans l'air du néodyme entre les longueurs d'onde* 2400 *et* 3100 Å. Note de M. S. **Piña de Rubies**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons décrit [2] des raies non mentionnées encore dans le spectre d'arc à pression normale de La, Eu, Gd et Sm. Nous signalerons aujourd'hui 184 lignes nouvelles, fournies par le spectre du néodyme. Nous nous sommes servis comme sel de l'oxyde de néodyme obtenu (de même que les autres terres rares mentionnées) par M. G. Urbain, dans un état de grande pureté. Le spectre d'arc du néodyme décrit par Exner ainsi que celui de

(1) *Comptes rendus*, **158**, 1914, p. 697.

(2) *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 780 et 1101.

Spectre d'arc du néodyme à pression normale dans l'air.

Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.
3101,1	1	2929,5	1	2819,6	2 dif.	2733,92	1	2671,15	2	2565,13	2
00,0	1	21,2	2	14,6	2	33,3	2	70,48	2	59,6	1 aa
3096,8	0	20,3	1	11,4	1	32,2	1 aa	62,4	3	57,2	1
88,1	1?	16,7	1	08,6	2	31,60	1	55,9	1	56,8	1
84,0	1	15,7	1	08,3	1	29,7	1 aa	55,4	2	54,4	1
74,0	1	14,2	2	2798,8	2 a	28,7	1 aa	48,91	3	53,84	1 a
73,1	1	07,4	1 a	97,2	2 ?	17,8	1 a	48,7	1	47,8	1
69,1	1	01,7	1 a	92,5	1 a	17,1	1 a	46,67	1	04,12	1
68,2	1	00,2	1 d?	89,2	1 ?	15,8	1	44,69	1	2476,1	1 ?
48,7	1	2898,0	1	85,8	2	14,2	1	40,1	1	71,8	1
48,4	1	92,7	2	82,7	2	14,0	1	38,59	1 a	59,8	1
44,9	1	90,8	2	80,7	2	10,59	1	37,2	2	55,2	1
43,2	1	80,1	1	72,8	1	10,03	2	34,91	1	54,27	1
34,5	0	79,3	2	72,3	2	08,92	1	34,6	2	49,5	1
15,9	0	72,7	1	70,1	1	04,5	3	33	2 a	46,5	1 a
2999,2	1	72,3	1 Fe	69,9	1	02,4	3	23,93	1	45,9	1
94,7	1	65,6	2	69,5	2	2696,97	1	23,7	1	44,06	1
93,19	2	63,9	2	65,97	2	93,6	1 a	22,68	3	43,0	1
86,98	1	56,7	1	65,3	1	92,6	1	21,9	1	41,6	1
85,3	1	56,4	1	65,0	3	92,26	1	20,3	1	34,5	1
80,6	1 a	55,2	2	61,5	1	89,79	1	16,51	1 a	31,5	1
76,35	1	49,3	1	59,0	2	88,0	1	12,66	0	30,3	1
67,8	1 dif.	46,6	2	53,4	1	87,74	1	02,83	1 a	29,5	1
61,23	1	42,9	1	51,5	2	85,17	1	00,9	1	23,5	1 a
58,6	1	42,2	1	48,7	1	83,7	2	2597,1	1	19,4	1 a
54,2	1	41,1	1	48,5	1	82,7	1	92,16	1	17,5	1 a
52,3	1	37,5	2 a	47,79	2	81,39	1	78,8	1	14,5	1 a
51	1	37,1	2	44,6	1	80,26	1	78,09	1	09,24	2
51,0	1	35,6	2	43,3	1 a	79,90	1	72,1	1	01,9	1
50,2	2 a	32,2	2	36,5	1	74,81	1	70,3	1		
37,8	1 dif.	31,29	1	35,2	1 a	71,80	1	67,3	1		

a, bords pas nets; aa, presque diffuse; dif., diffuse.

Bertram [1] se terminent dans l'ultraviolet vers $\lambda = 2900$ Å et au delà on ne disposait pas de spectre pour les besoins analytiques. Dans le tableau ci-contre nous énumérons seulement les raies mesurées qui sont les plus fortes en négligeant pour le moment un nombre assez élevé de lignes très faibles.

Quoique nos mesures ne dépassent pas $\lambda = 3100$ Å nous avons examiné nos plaques jusqu'à $\lambda = 3200$ Å et nous retrouvons, sauf deux, toutes les raies du Nd signalées par S. Takvorian [2] dans la zone comprise entre $\lambda = 3154$ et 3199 Å.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption du bioxyde de soufre dans l'ultraviolet.* Note [3] de M. **Aurel Jonescu**, présentée par M. Jean Perrin.

Le spectre du bioxyde de soufre a eté étudié par différents auteurs, notamment par V. Henri et Teves [4]. Dernièrement, Watson et Parker [5] ont donné une classification des bandes suivant une formule à trois fréquences, en admettant un réarrangement de la molécule à partir d'un certain état de vibration. Cette représentation suppose les différents modes de vibration complètement indépendants, et des transitions O → O différentes pour chaque mode de vibration. Les fréquences seraient respectivement : pour l'état normal,

$$\nu_1 = 1369, \qquad \nu_2 = 1164, \qquad \nu_3 = 610\ \text{cm}^{-1};$$

pour l'état excité,

$$\nu'_1 = 341, \qquad \nu'_2 = 387, \qquad \nu'_3 = 290 \qquad \text{et} \qquad \nu''_1 = 566, \qquad \nu''_2 = 524, \qquad \nu''_3 = 390\ \text{cm}^{-1}$$

V. Henri [6] indique comme fréquences probables les nombres suivants :

$$\nu_1 = 1360, \qquad \nu_2 = 1156, \qquad \nu_3 = 518; \qquad \nu' = 960, \qquad \nu'_2 = 379{,}5\ \text{cm}^{-1}.$$

---

(1) *Zeit. f. wiss. Phot.*, 4, 1906, p. 16.
(2) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1372.
(3) Séance du 19 juin 1933.
(4) Teves, *Dissertation*, Zurich, 1926.
(5) *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 1484.
(6) *Leipziger Vorträge*, 1931, p. 131.

J'ai repris cette étude et les résultats auxquels j'arrive sont donnés dans la suite.

Les photographies des spectres ont été faites avec un spectrographe Hilger E_1, ainsi que dans le premier ordre d'un réseau de Rawland de $6^m,30$ de foyer.

On peut délimiter, dans le spectre du bioxyde de soufre, deux régions d'absorption qui dépendent des états d'activation différents de la molécule. Les mesures ont porté sur les bandes de la première région qui s'étendent jusqu'aux environs de 2500 Å, du côté des petites longueurs d'onde.

Les positions de ces bandes peuvent être calculées par une formule du type suivant :

$$\begin{aligned}\nu = 31355,5 &+ \left\{1084\left(V'_1+\tfrac{1}{2}\right)-25\left(V'_1+\tfrac{1}{2}\right)^2\right\}-\left\{1162\left(V_1+\tfrac{1}{2}\right)-9\left(V_1+\tfrac{1}{2}\right)^2\right\}\\ &+\left\{485\left(V'_2+\tfrac{1}{2}\right)-1,8\left(V'_2+\tfrac{1}{2}\right)^2\right\}-530\left(V_2+\tfrac{1}{2}\right)\\ &+\left\{1173\left(V'_3+\tfrac{1}{2}\right)-18\left(V'_3+\tfrac{1}{2}\right)^2\right\}-\left\{1380\left(V_3+\tfrac{1}{2}\right)-9,6\left(V_3+\tfrac{1}{2}\right)^2\right\}.\end{aligned}$$

Environ 250 bandes sont représentées comme transitions principales ou de combinaison simple pour l'ensemble de près de 500 bandes observables (la transition $000 \rightarrow 000$ n'a pas été observée).

L'étude du spectre infrarouge [1] donne pour les fréquences de vibration à l'état normal, par centimètre, les nombres d'ondes 1361, 1151 et 606 et l'effet Raman [2] 1340, 1146, 525. Suivant la formule précédente on a, pour l'état normal, $\nu_1 = 1162$, $\nu_2 = 530$, $\nu_3 = 1380$ cm^{-1}, et pour l'état activé, $\nu'_1 = 1084$, $\nu'_2 = 485$, $\nu'_3 = 1173$ cm^{-1}.

Les vibrations propres de la molécule YX_2, ayant la forme d'un triangle isoscèle ont été classées par Mecke [3] en vibrations de valence et de déformation. Pour les fréquences de valence, on a, en première approximation :

$$(2\pi\nu_a)^2 = \frac{2K}{r^2}\,\frac{M+2m\sin^2\theta}{Mm}, \qquad (2\pi\nu_s)^2 = \frac{2K}{r^2}\,\frac{M+2m\cos^2\theta}{Mm},$$

où K est la constante de force et r la distance entre les atomes Y (masse M) et X (masse m). On peut éliminer K entre ces relations et l'on obtient six valeurs pour θ, correspondant à la permutation des trois fréquences obser-

---

(1) BAILEY, CASSIE et AUGUS, *Proc. Roy. Soc.*, **137**, 1932, p. 622.

(2) DICKINSON et WEST, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 1126.

(3) *Leipziger Vorträge*, 1931, p. 23; *Z. Phys. Chem.*, **16**, 1932, p. 409, 421.

vées, dans le rapport ν_a/ν_s; pour le bioxyde de soufre les seules valeurs possibles sont :

État normal.				État activé.			
ν_1.	ν_2.	ν_3.	θ.	ν'_1.	ν'_2.	ν'_3.	θ'.
1380	530	1162	29°50′	1173	485	1084	38°
1162	530	1380	60°10′	1084	485	1173	50°40′

D'après les diagrammes de rotation (¹) on déduit $\theta = 59°50'$ et $\theta' = 48°15'$, en accord avec la deuxième série de valeurs ci-dessus. La fréquence 1380(1173) doit donc correspondre à la vibration antisymétrique, et 1162(1084) à la vibration de valence symétrique.

Le spectre du bioxyde de soufre présente entre 2800-2700 Å une région de passage, où les raies de rotation disparaissent et les bandes deviennent floues. Une première limite de prédissociation peut être située dans cet intervalle, aux environs de 2800 Å. V. Henri (*loc. cit.*) indique une deuxième limite vers 1950 Å à laquelle correspond une énergie de 147^{kcal}. En supposant que la dissociation fournisse dans ce cas 1 molécule SO et 1 atome O, à l'état active ($^1D_2$), on déduit pour la dissociation normale une limite $\lambda = 2826$ Å.

La formule qui précède conduit par extrapolation aux valeurs suivantes :

$$D_{V_1} = 100\,560^{cal}\ (\lambda = 2834\,\text{Å}),\qquad D_{V'_1} = 122\,360^{cal}\ (\lambda = 2330\,\text{Å});$$
$$D_{V_3} = 141\,340^{cal}\ (\lambda = 2016\,\text{Å}),\qquad D_{V'_3} = 143\,340^{cal}\ (\lambda = 1988\,\text{Å}).$$

La première coïncide bien avec la limite 2830 qu'on voit sur les spectres; la troisième et la quatrième sont probablement les mêmes, et doivent correspondre à la réaction $SO^2 \rightarrow SO + O(^1D_2)$. D'autre part, la chaleur de formation de SO^2 à partir de S^2_{gaz} et O^2 est $69^{kcal},3$, et la chaleur de dissociation de S^2, d'après le spectre, est $102^{kcal},4$; on peut donc écrire

$$SO^2 \rightarrow 1/2\,S^2 + O^2 - 120\,500^{cal},$$

ce qui est bien de l'ordre de $D_{V'_1}$.

En ce qui concerne la dissociation par la vibration V'_2, elle devrait conduire à 1 atome de soufre et 2 atomes d'oxygène; mais, étant donnée la grandeur du facteur d'anharmonicité correspondant, on ne peut pas être certain de la limite extrapolée.

(¹) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1476.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la largeur spectrale des raies d'absorption de* I_2. Note de M. **I. I. Agarbiceanu**, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons signalé ailleurs [1] l'élargissement des raies d'absorption de I_2 en présence des gaz étrangers. Nous considérons ici les trois cas suivants : 1° ballon vidé $0^{mm},1$ Hg; 2° ballon contenant de l'azote sous une pression d'environ 10^{mm} Hg; 3° ballon contenant de l'oxygène sous la même pression. Les trois ballons ont un volume d'environ $4^{cm^3},5$; chacun contient un cristal d'iode d'environ $0^{mg},8$. Les observations concernent les raies 3 et 4 de Wood qui interviennent principalement dans l'excitation de la fluorescence de I_2 par la raie 5461 de Hg. L'appareil utilisé a été le spectrographe à échelons décrit ailleurs [1]. Nous considérerons dans ce qui suit les données pour deux températures : 44° et 124°. A cette dernière température le cristal était complètement vaporisé. Un calcul montre que dans ce cas le nombre de molécules de I_2 par centimètre cube était environ 5×10^7. Nous désignerons par δ la largeur d'une raie en cm^{-1} (ondes par centimètre).

Gaz.	δ_3 à 44°.	δ_4 à 44°.	δ_3 à 124°.	δ_4 à 124°.
I_2 seul	0,024	0,003	0,077	0,063
$I_2 + N_2$	0,038	0,021	0,09	0,077
$I_2 + O_2$	très floue	très floue	0,097	0,08

Si l'on calcule les rapports : $\delta_{I_2} - \delta_{I_2+N_2}/\delta_{I_2} + \delta_{I_2+N_2} \times 100$ et aussi pour $I_2 + O_2$ (à $t^0 = 124$) on trouve que l'élargissement des raies par suite de l'introduction de N_2 est de 7,7 pour 100 pour la raie 3 et 10 pour 100 pour la raie 4; dans le cas de O_2 ces rapports sont respectivement 11,5 pour 100 et 12 pour 100. L'oxygène semble donc plus actif que l'azote. L'élargissement est plus accentué pour la raie 4 que pour la raie 3 dans les deux cas. Cette action inégale sur ces deux raies indique une modification différente des niveaux initiaux des deux séries de fluorescence qui correspondent aux raies 3 et 4. Le changement des rapports des intensités dans le spectre de fluorescence que nous avons signalé ailleurs [2] pourrait être la conséquence de l'action inégale des traces des impuretés sur les molécules des niveaux initiaux des séries respectives.

Les causes de l'élargissement des raies. — Nous admettons que l'élargissement des raies est dû surtout à l'action des molécules les unes sur les autres

---

[1] *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 166.
[2] *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 123.

pendant le choc. En effet dans notre cas, l'élargissement Doppler est 0,002 cm^{-1} et la largeur naturelle de la raie négligeable (0,0002 cm^{-1}). La relation [1]

$$\rho^2 = \frac{\delta'}{2N\sqrt{2\pi kT}}\sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}},$$

où $\delta' = \delta/4$, N, le nombre de molécules par centimètre cube et m_1 et m_2 les masses des molécules qui entrent en collision, permet de calculer le diamètre de choc de la molécule. Nous devons remarquer cependant que ces calculs ne seront pas très exacts dans notre cas à cause des niveaux d'énergie très rapprochés de la molécule de I_2. Les calculs faits on trouve : pour I_2 seul $\rho_3 = 29 \times 10^{-8}$ cm et $\rho_4 = 27 \times 10^{-8}$ cm; pour $I_2 + N_2$: $\rho_3 = 17 \times 10^{-8}$ cm et $\rho_4 = 16 \times 10^{-8}$ cm; pour $I_2 + O_2$: $\rho_3 = 17 \times 10^{-8}$ cm et $\rho_4 = 16 \times 10^{-8}$ cm. Ces valeurs sont plus grandes que celles déduites des spectres d'absorption et de fluorescence de I_2. On remarque que O_2 et N_2 sont moins actifs sur la molécule de I_2 que celui-ci sur ses propres molécules.

Perturbation de la vie moyenne d'un terme. — Le principe général de Heisenberg permet d'écrire la relation $\Delta E . \tau \leq h$, où ΔE mesure l'imprécision de position du niveau d'énergie E et τ la vie moyenne du terme. L'élargissement d'une raie est l'effet additionné de l'instabilité des deux niveaux que relie cette raie. Si nous admettons que cette cause participe d'une manière égale dans l'élargissement de la raie, nous trouvons dans le cas $I_2 + O_2$, raie 3, $\tau \approx 6 \times 10^{-10}$ sec. La vie moyenne dans l'état supérieur est donc de l'ordre de 100 fois plus courte que dans le cas de la fluorescence ($\tau \approx 10^{-8}$ sec).

Destruction de la polarisation de la lumière de fluorescence par O_2. — L'admission de l'oxygène sous une pression de l'ordre de 10^{mm} Hg dans un tube à I_2 à la température normale détruit la polarisation de la lumière de fluorescence. Nous en avons fait l'examen pour 20 raies de la série excitée par la raie 5461. L'excitation était en lumière naturelle. Le degré de polarisation était en moyenne de 12 pour 100. Si nous admettons que l'admission de 10^{mm} Hg de O_2 à la température ordinaire élargisse, comme plus haut à 124°, de 10 pour 100 les raies d'absorption 3 et 4 de I_2, on voit que cet élargissement, qui traduit la perturbation de l'énergie des molécules respectives de I_2 par O_2, indique aussi une modification de la polarisabilité des mêmes molécules.

---

(1) V. Weisskopf, *Phys. Zeits.*, 34, 1933, p. 1.

POLARIMÉTRIE. — *Étude polarimétrique de la dilactylamide active.* Note [1] de M. **Pierre Vièles**, présentée par M. Delépine.

La $(d+l)$ dilactylamide [2] $O\left\langle\begin{matrix} CH^3-CH-CONH^2 \\ CH^3-CH-CONH^2 \end{matrix}\right.$ fournit, comme M. Godchot et nous-même l'avons indiqué [3], un exemple très net de dédoublement spontané. Ayant entrepris l'étude physicochimique de ce phénomène, nous avons dû, au préalable, déterminer les variations du pouvoir rotatoire de la dilactylamide en solution aqueuse, sous l'influence de divers facteurs.

1. *Dispersion rotatoire.* — Les nombres du tableau ci-dessous se rapportent à une solution aqueuse de dilactylamide (lévogyre) de titre $p = 0,0498$ à la température de 19°C.

Longueurs d'onde λ.	Rotations observées α_λ.	Rapports de dispersion $\alpha_\lambda/\alpha_{5461}$.	Rotations calculées par formule (1) α_λ.
5893	— 7,38	0,842	— 7,37
5780	— 7,70	0,878	— 7,70
5461	— 8,765	1,000	-
4917	—11,08	1,264	—11,20
4358	—15,12	1,725	—
4047	—18,40	2,099	—18,32

La dispersion rotatoire est convenablement représentée, dans l'intervalle spectral utilisé, par une formule de Drude à un seul terme :

$$(1) \qquad \frac{\alpha_\lambda}{\alpha_{5461}} = \frac{2,5780.10^7}{\lambda^2 - 2011^2} \qquad (\lambda \text{ évalué en angströms}).$$

Les nombres figurant dans la quatrième colonne du tableau ont été calculés d'après cette formule à partir de $\lambda = 5461$ et 4358.

2. *Variation avec la température.* — Le pouvoir rotatoire de la dilactylamide en solution aqueuse varie considérablement avec la température.

Ainsi pour une solution de titre $p = 0,555$ et dans l'intervalle de tempé-

---

(1) Séance du 26 juin 1933.

(2) *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1430.

(3) *Bull. Soc. chim. France*, 4e série, **59**, 1932, p. 589.

ratures de 10° à 32°,75, le pouvoir rotatoire est donné par la formule

$$(2)\quad [\alpha_{5461}] = 88,84 - 0,359(t-15) \quad \text{ou} \quad [\alpha_{5461}] = 88,84[1 - k(t-15)]$$
$$(K = 0,00404); \quad t, \text{ température.}$$

Pour des écarts de températures plus grands, une formule linéaire ne s'applique plus.

3. *Variation avec la concentration.* — Le pouvoir rotatoire de la dilactylamide en solution aqueuse diminue légèrement quand la concentration augmente. Cette variation est convenablement représentée à la température de 19° C. par la formule

$$(3)\quad [\alpha_{5461}] = [\alpha_{0_{5461}}](1 + mp + np^2), \quad [\alpha_{0_{5461}}] = 89,38$$
$$(m = -0,781,\ n = 5,41).$$

$[\alpha_{0_{5461}}]$ est la valeur limite du pouvoir rotatoire pour une dilution infinie à la température considérée.

4. *Indépendance de ces diverses variations.* — *a.* Les variations de température et de concentration n'affectent pas la dispersion rotatoire. Cela semble indiquer qu'elle ne sont pas vraisemblablement imputables à des phénomènes d'ordre chimique (équilibres tautomériques); d'ailleurs, les solutions de dilactylamide ne présentent pas de mutarotation.

b. Nous avons vérifié en outre que le coefficient k de la formule (2) est indépendant de la concentration et que les coefficients m et n de la formule (3) ne dépendent pas de la température. En conséquence, si, par application de la formule (2), on ramène le coefficient $[\alpha_{0_{5461}}]^{19}$ de la formule (3) à la température de 15° C., on a une nouvelle valeur relative à cette température : $[\alpha_{0_{5461}}]^{15} = 90,22$.

c. Si, au lieu d'opérer avec le composé actif pur, on opère avec des mélanges en proportions connues des deux inverses optiques, on observe que, même aux températures où le racémique est stable, les coefficients de la formule (1) ainsi que les termes k, m et n des formules (2) et (3) conservent les mêmes valeurs. Dans ce cas, le titre p qui intervient dans la formule (3) est évidemment le titre total en amide d et l, et il faut alors remplacer dans cette formule le terme $[\alpha_{0_{5461}}]$ par $(d\text{-}l)\,[\alpha_{0_{5461}}]$, d et l étant les masses de corps droit à gauche dans 1^g de mélange solide.

Ces faits sont en accord avec ce qu'on sait de l'inexistence des racémiques en solution.

En résumé, soit pour des solutions d'amide active pure, soit de mélanges des deux inverses optiques, on constate une superposition pure et simple

des effets étudiés ci-dessus. Le pouvoir rotatoire de la dilactylamide en solution aqueuse est donc donné par la formule générale :

$$[\alpha_\lambda] = 90,22\,(d\text{-}l)\,[1 - 0,00404\,(t - 15)]\,(1 - 0,781\,p + 5,41\,p^2)\,\frac{2,5780.10^7}{\lambda^2 - 2011^2},$$

formule que nous utilisons pour l'établissement des isothermes de solubilité des mélanges de dilactylamides inverses optiques.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'effet photoélectrique des cristaux d'argentite, de proustite et de pyrargyrite.* Note [1] de M. G. **Athanasiu**, présentée par M. A. Cotton.

On sait que certains cristaux semi-conducteurs intercalés entre deux électrodes dans le circuit d'un galvanomètre sensible donnent des f. e. m. photoélectriques [2]. Je me suis proposé d'étudier cet effet dans le spectre visible et le proche infrarouge pour des crisaux d'argentite, de proustite et de pyrargyrite et de le comparer à la variation de conductibilité que la lumière produit sur ces cristaux.

Appareils. — L'électrode éclairée est une grille à fils de platine, de cuivre ou d'argent, à mailles fines, qui est pressée contre une des faces planes du cristal. L'autre électrode est une grille, un fil, ou une lame conductrice s'appuyant sur le côté opposé du cristal. Ce dispositif est introduit dans le circuit d'un galvanomètre sensible et de grande résistance. Un monochromateur très lumineux, à optique de verre, permet d'obtenir les radiations comprises entre λ 0,4 et 1,4 μ. L'énergie de chaque radiation est mesurée à l'aide d'une pile thermoélectrique et chaque déviation donnée par le galvanomètre, quand on éclaire le cristal, est rapportée à l'énergie agissante.

En étudiant de la sorte plusieurs échantillons j'obtiens les résultats moyens suivants : l'*argentite* est sensible depuis $0^\mu,500$ jusqu'à $1^\mu,4$ et montre un maximum de sensibilité vers $1^\mu,15$ (P. H. Geiger le trouvait près de 1 μ). L'effet diminue toujours très rapidement. Pour une pile formée depuis quelque temps le courant photoélectrique est toujours négatif,

---

(1) Séance du 26 juin 1933.

(2) Voir surtout : W. W. Coblentz et ses collaborateurs, *Phys. Rev.*, 2e série, **13**, 1919, p. 154; *Sc. Papers Bureau of Standards*, nos 338, 1919, p. 121; 398, 1920, p. 231; 412, 1921, p. 595; 446, 451 et 452, 1922, p. 179; H. Sheldon et P. H. Geiger, *Nat. Ac. Sc. Proc.*, 8, 1922, p. 161; P. H. Geiger, *Phys. Rev.*, 22, 1923, p. 461; H. Dember, *Phys. Zeit.*, 32, 1931, p. 554.

c'est-à-dire que les électrons libérés par la lumière vont dans le sens cristal-électrode éclairée. L'effet est plus grand si l'on polarise le cristal en introduisant dans le circuit une f. e. m. auxiliaire du même sens que celle donnée par la lumière. En polarisant le cristal par une f. e. m. de sens contraire à celle donnée par la lumière on arrive à annuler et à changer le sens de la f. e. m. photoélectrique (effet positif). Une f. e. m. auxiliaire de quelques millivolts est souvent suffisante pour ce changement de sens. Le maximum de sensibilité reste à la même place dans le spectre quand on renverse ainsi le sens de l'effet photoélectrique.

Pour la proustite et la pyrargyrite, l'électrode éclairée étant la grille de platine, l'effet photoélectrique est positif (les électrons vont de la grille éclairée vers le cristal). La *proustite* montre un maximum de sensibilité, très net, pour $\lambda = 0^{\mu},58$ et un autre maximum situé dans le violet ($\lambda < 0^{\mu},45$). Pour certains montages avec grille de cuivre on obtient un effet photoélectrique négatif pour des radiations rouges ($\lambda > 0^{\mu},65$).

Le maximum de sensibilité de la *pyrargyrite* se trouve vers λ $0^{\mu},62$-$0^{\mu},65$; un autre maximum est situé dans le violet ($\lambda < 0^{\mu},45$). Certains cristaux de pyrargyrite, à surface plus noircie, montrent une sensibilité décroissant continuellement de $0^{\mu},45$ à $0^{\mu},80$ sans maximum net entre $0^{\mu},62$ et $0^{\mu},65$. Enfin, surtout si l'électrode éclairée est une grille de cuivre on observe, tout comme pour la proustite, que les radiations rouges donnent un effet contraire (effet négatif). Pour la proustite et la pyrargyrite le changement du sens de l'effet photoélectrique est beaucoup plus difficile à provoquer. Pour la pyrargyrite par exemple l'inversion a été obtenue seulement à partir des f. e. m. auxiliaires de 0,6 volt. Il est à remarquer que les radiations donnant le maximum de sensibilité pour la proustite ($0^{\mu},58$) et pour la pyrargyrite ($0^{\mu},62$-$0^{\mu},65$) sont celles pour lesquelles commence, pour ces cristaux, une région de forte absorption.

Si l'on compare les courbes de sensibilité que j'ai obtenues avec les courbes de *Coblentz*, sur la variation de conductibilité de ces mêmes cristaux, on remarque les faits suivants : dans ces expériences le maximum de sensibilité se déplace dans le spectre quand la température diminue et de nouveaux maxima peuvent apparaître. Ainsi pour l'argentite, la radiation donnant le maximum de conductibilité passe de $\lambda = 1^{\mu},4$ à la température habituelle, à $1^{\mu},1$ quand la température est descendue à $-110°C$. Pour la proustite, la radiation donnant le maximum de conductibilité à $+22°C$. est $0^{\mu},45$ environ, mais quand la température diminue ce maximum disparaît et à $-125°$ il est remplacé par un autre maximum très aigu, situé

vers λ 0μ,58. De même pour la pyrargyrite le maximum de conductibilité observé dans le violet est remplacé pour $t = -137°$ par un autre très aigu situé à λ 0μ,63. *On voit donc que les radiations donnant le maximum de sensibilité que j'ai obtenu pour l'effet photoélectrique à la surface des cristaux coïncident avec les radiations qui ont donné à Coblentz aux basses températures les plus grands changements de conductibilité.*

On pourrait expliquer les faits observés de la manière suivante : le mouvement des électrons à l'intérieur du cristal est gêné, à la température habituelle, par les vibrations thermiques des particules du cristal. Certains maxima de sensibilité, pour la conductibilité, ne peuvent par suite apparaître qu'à des températures assez basses. Dans nos expériences sur l'effet photo-cristallin, la lumière agit sur des parties du cristal très rapprochées de l'électrode collectrice : aussi, les électrons libérés par la lumière directement, ou par suite des effets secondaires, peuvent arriver à l'électrode et produire l'effet observé.

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductibilité de l'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre.* Note de M. **T. Mounajed**, présentée par M. G. Urbain.

Kabloukow [1] a déjà remarqué incidemment que la conductibilité équivalente des solutions d'acide chlorhydrique dans l'éther diminue en même temps que la concentration et il a déterminé trois points de la courbe. Nous avons repris et complété cette étude. Nous sommes parti de l'éther et de l'acide rigoureusement anhydres. Les résultats de nos expériences, faites à 18°C. et sur des solutions fraîchement préparées, sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration équivalente par litre.	Conductibilité équivalente en mhos.	Concentration équivalente par litre.	Conductibilité équivalente en mhos.
0,02	0,00588	2,40	0,00210
0,06	0,00280	3,49	0,0105
0,20	0,00117	3,83	0,0172
0,39	0,00073	4,50	0,0277
0,81	0,00054	5,50	0,0629
1,10	0,00053	6,33	0,1168
1,52	0,00056	6,61	0,1732
1,60	0,00077	6,69	0,1981
2,21	0,00178	6,80	0,4123

(1) *Zeitsh. Physik. Chem.*, **4**, 1889, p. 429.

Ce tableau montre que la conductibilité équivalente de la solution diminue d'abord quand la concentration de la solution augmente jusqu'à un minimum correspondant environ à la concentration normale; elle augmente ensuite et croît très rapidement pour les fortes concentrations. Ce dernier fait, qui est la partie la plus intéressante du phénomène, peut s'interpréter par l'hypothèse de la formation d'ions complexes, combinaisons des ions H et Cl avec des molécules HCl.

Nous avons conservé dans des flacons hermétiquement fermés dix échantillons dont nous avons déterminé au préalable la conductibilité. Après un mois de vieillissement nous avons constaté que la conductibilité augmentait sans que la concentration changeât. La courbe de la conductibilité se déplace dans le sens des ordonnées croissantes. Les résultats sont les suivants :

	Conductibilité équivalente des solutions	
Concentration équivalente par litre.	fraîches (en mhos).	vieillies d'un mois (en mhos).
0,02	0,00588	0,0853
0,06	0,00280	0,0206
0,20	0,00117	0,0147
0,81	0,00054	0,0081
2,21	0,00178	0,0232
2,40	0,00210	0,0395
3,49	0,0105	0,1770
3,83	0,0772	0,1855
4,50	0,0277	0,2906
5,5	0,0629	0,5947

On peut expliquer cette augmentation de la conductibilité en admettant que l'acide chlorhydrique agit lentement sur l'éther suivant l'équation d'éthérification :

$$C^2H^5 - O - C^2H^5 + 2HCl \rightarrow H^2O + 2C^2H^5Cl.$$

La nouvelle phase, faiblement hydratée, ainsi engendrée est plus ionisante que l'éther anhydre. Les quantités d'eau et de chlorure d'éthyle engendrées restant faibles, la quantité d'acide libre est restée pratiquement constante. Il se forme probablement des ions Cl et H hydratés et la conductibilité augmente.

Nous avons vérifié ce fait en introduisant dans une solution fraîchement préparée et de concentration moyenne des faibles quantités croissantes d'eau et nous avons constaté que la conductibilité augmente presque linéairement avec la teneur en eau, le taux d'accroissement de la conductibilité équivalente de l'acide étant égale à 0,055 pour l'accroissement de 1 pour 100 en poids de la teneur en eau dans la solution.

RADIATIONS. — *Influence du champ magnétique sur la fluorescence d'un jet d'atomes de cadmium. Facteur g de Lande relatif à l'état* 2^3P_1. Note de M. **Paul Soleillet**, transmise par M. Pierre Weiss.

La dépolarisation sous l'influence du champ magnétique de la radiation émise par résonance optique de la vapeur de mercure sous l'effet de la radiation $1^1S_0 - 2^3P_1$ de longueur d'onde $\lambda = 2537$ Å s'explique selon Elridge (¹), par une rotation de l'atome autour du champ magnétique entre le moment de l'excitation et celui de l'émission. Cette rotation s'effectue avec la vitesse angulaire $\omega = g\omega_0$, ω_0 étant la vitesse angulaire de la rotation classique de Larmor $\omega_0 = eH/2m$ et g étant le facteur de Lande relatif à l'état excité 2^3P_1. Mais les atomes n'ont pas tous la même durée de vie en cet état. Comme pour les noyaux radioactifs, cette durée de vie est distribuée suivant une loi exponentielle. Dans les conditions habituelles, on ne peut donc observer qu'une résultante des rotations correspondant à ces durées de vie inégales. La rotation est plus ou moins masquée par la dépolarisation et dépend à la fois de ω et de la durée moyenne de vie. Si nous opérons au contraire sur le gaz dirigé, la vitesse thermique des atomes doit pouvoir séparer les régions d'émission des atomes de durées de vie différentes et correspondant à des rotations différentes. Malheureusement en ce qui concerne le mercure, la durée de vie moyenne est trop courte pour qu'aux vitesses réalisables les régions d'émission soient sensiblement séparées de la région d'excitation. L'emploi du cadmium et de la radiation 3261 Å qui joue chez ce corps le rôle joué chez le mercure par la radiation 2537 Å peut permettre au contraire, grâce à la valeur plus grande de la durée de vie, une séparation des différentes régions de fluorescence et par suite l'étude en fonction du temps de la rotation. Seul l'étalement des vitesses suivant la loi de Maxwell produit un brouillage partiel. Bien que ce dernier soit gênant on peut, en se plaçant dans des conditions convenables, mettre en évidence de façon directe la rotation des atomes et obtenir une valeur au moins approchée de la vitesse angulaire ω.

Un jet d'atomes de cadmium se déplaçant verticalement de bas en haut est éclairé dans une tranche horizontale mince de 1 à 2 dixièmes de millimètre d'épaisseur par le rayonnement excitateur 3261 Å polarisé verticale-

(¹) Elridge *Physical Review*, 24, 1924, p. 234.

ment. La lumière de fluorescence est observée perpendiculairement au jet et au faisceau excitateur. Un champ magnétique faible est créé suivant la direction d'observation. Un cube de Wollaston est placé sur le faisceau observé de façon à le séparer en deux faisceaux, vibrant perpendiculairement l'un à l'autre et à 45° de la verticale. La photographie de la région fluorescente fournit dans ces conditions deux taches qui correspondent à ces deux directions de vibration. Ces taches montrent que la région fluorescente s'étend au delà de la région excitée dans le sens de la vitesse des atomes. On observe de plus sur l'une des taches un minimum de noircissement.

Ce minimum se trouve à $0^{mm},4$ de la région excitée si le champ est de $4, 10^{-2}$ gauss. Il correspond à une rotation de 45° du vibrateur atomique, qui, à l'instant de l'excitation, est dirigé verticalement alors qu'à celui de l'émission il l'est suivant la direction d'extinction d'un des faisceaux pour le Wollaston.

Le temps de cette rotation est sensiblement celui mis à parcourir la distance de $0^{mm},4$ par des atomes de la vitesse la plus probable $v_0 = 2kT/m$, à la température du four $T = 600°$ K., soit $3,27 . 10^4$ cm/sec.

On trouve ainsi $\omega = 6,54 . 10^5$. La rotation de Larmor correspondante étant $\omega_0 = 3,67 . 10^5$, le facteur de Lande observé se trouve avoir la valeur $g = \omega/\omega_0 = 1,75$.

Le résultat théorique 3/2 n'est ainsi que très grossièrement atteint. La précision expérimentale ne pouvant être que faible, il faut considérer l'accord comme satisfaisant.

On ne peut observer les autres minima de lumière que l'on devrait attendre si les atomes avaient tous la même vitesse. Les franges correspondantes sont évidemment toutes brouillées.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le ralentissement des rayons α dans l'hydrogène.* Note de M. G. **Mano**, présentée par M. Jean Perrin.

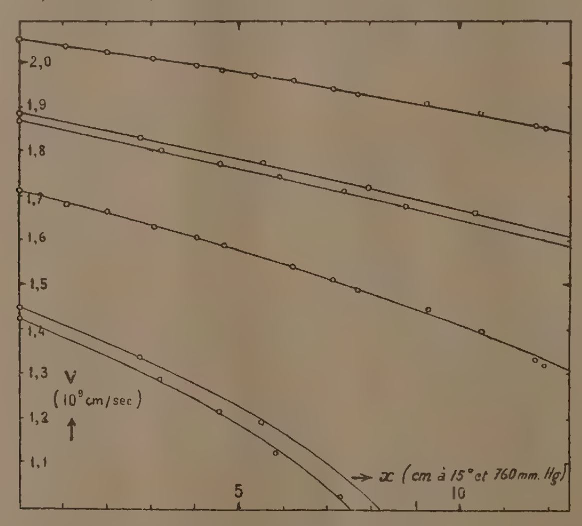
Nous avons étudié le ralentissement des rayons α dans l'hydrogène par une méthode directe dont le principe a été donné dans une Note précédente ([1]). L'hydrogène utilisé était soigneusement purifié par un passage à travers une paroi de Pd chauffée au rouge; il était spectroscopiquement

---

([1]) G. Mano, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1235.

pur. Nous avons employé le ThC + C′ comme source radioactive. Pour compléter l'étude dans tout le domaine de vitesses accessible, nous avons effectué quelques expériences avec des sources de ThC + C′ dont les rayons α avaient subi un ralentissement auxiliaire préalable. Les vitesses initiales des groupes dont le ralentissement dans l'hydrogène a été étudié ainsi sont : $2{,}054.10^9$; $1{,}882.10^9$; $1{,}865.10^9$; $1{,}707.10^9$; $1{,}444.10^9$ et $1{,}420.10^9$ cm/sec. La vitesse restante minimum atteinte est $1{,}02.10^9$ cm/sec. Les résultats des expériences sont représentés par les points de la figure ci-après.

Le « pouvoir d'arrêt » de l'hydrogène par rapport à l'air, tel qu'il résulte de ces expériences, est inférieur à celui que donne Gurney (¹). Par exemple pour $v = 2{,}0.10^9$ cm/sec nous trouvons $0{,}198_5$ au lieu de $0{,}206$; pour $v = 1{,}5.10^9$ cm/sec $0{,}207$ au lieu de $0{,}215$.



Nous pouvons comparer les résultats de nos expériences à ceux de la théorie d'absorption des rayons α donnée par H. Bethe (²) et F. Bloch (³). La formule de Bethe pour la perte d'énergie $-dT/dx$ des rayons α le long de leur trajet x dans l'hydrogène est la suivante :

$$-\frac{dT}{dx} = \frac{16\pi e^4 N}{mv^2} \log \frac{2mv^2}{\bar{E}},$$

(¹) *Proc. Roy. Soc.*, A, 107, 1925, p. 340.

(²) *Ann. der Physik*, 5, 1930, p. 325.

(³) *Ann. der Physik*, 16, 1933, p. 285.

où e est la charge de l'électron, m sa masse, N le nombre d'atomes par centimètre cube, v la vitesse de la particule α. $\overline{E}$ est l'énergie moyenne d'excitation, qui ne peut être calculée exactement que pour l'atome H, Bethe donnant pour ce cas $\overline{E} = 14,9$ volts-électron. Pour la molécule H_2. Bethe admet également $\overline{E} = 15$ volts, alors que E. J. Williams (¹) pose $\overline{E} = 17,5$ volts. On peut intégrer l'équation de Bethe et obtenir ainsi la relation $x(v)$ en termes finis (²). Cette expression intégrale peut être complétée pour tenir compte des termes de relativité et des termes correctifs de F. Bloch; elle peut être comparée directement aux courbes expérimentales.

Pour une comparaison effective, il faut adopter une valeur déterminée de $\overline{E}$; celle qui convient le mieux pour retrouver exactement les courbes expérimentales est $\overline{E} = 16,0$ volts; elle peut être considérée, à l'approximation actuelle des calculs, comme identique à la valeur théorique. Les courbes tracées sur la figure sont calculées par la formule intégrale de Bethe-Bloch avec $\overline{E} = 16$ volts. On voit qu'elles suivent les points expérimentaux avec une remarquable exactitude. On peut dont affirmer qu'en ce qui concerne l'absorption des rayons α par l'hydrogène, les théories fondées sur la Mécanique ondulatoire sont en accord aussi bon que possible avec l'expérience.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagrammes de solidification des alliages formés par deux métaux alcalins. Alliages sodium-potassium.* Note de M. **E. Rinck**, présentée par M. G. Urbain.

Les métaux alcalins sodium, potassium, rubidium et cæsium peuvent former six alliages binaires différents, dont seuls les alliages sodium-potassium ont été étudiés. Voulant aborder l'étude de ces systèmes, nous avons commencé, à titre de contrôle, par reprendre le diagramme de solidification des alliages sodium-potassium, dressé en 1912 par Van Bleiswijk (³).

Appareil. — Pour empêcher l'altération des métaux alcalins au cours des mesures, Van Bleiswijk avait opéré sous une couche de pétrole. Comme

---

(¹) *Proc. Roy. Soc.*, A, **135**, 1932, p. 108.
(²) Cf. Mano, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1815.
(³) *Z. anorg. allg. Ch.*, **74**, 1912, p. 152.

dans ces conditions on ne peut éviter de manipuler les métaux à l'air, ce procédé ne permet pas d'obtenir des alliages exempts d'impuretés.

L'appareil que nous avons mis au point permet de préparer les alliages à étudier par distillation dans le vide (*fig.* 1). Le métal alcalin purifié au

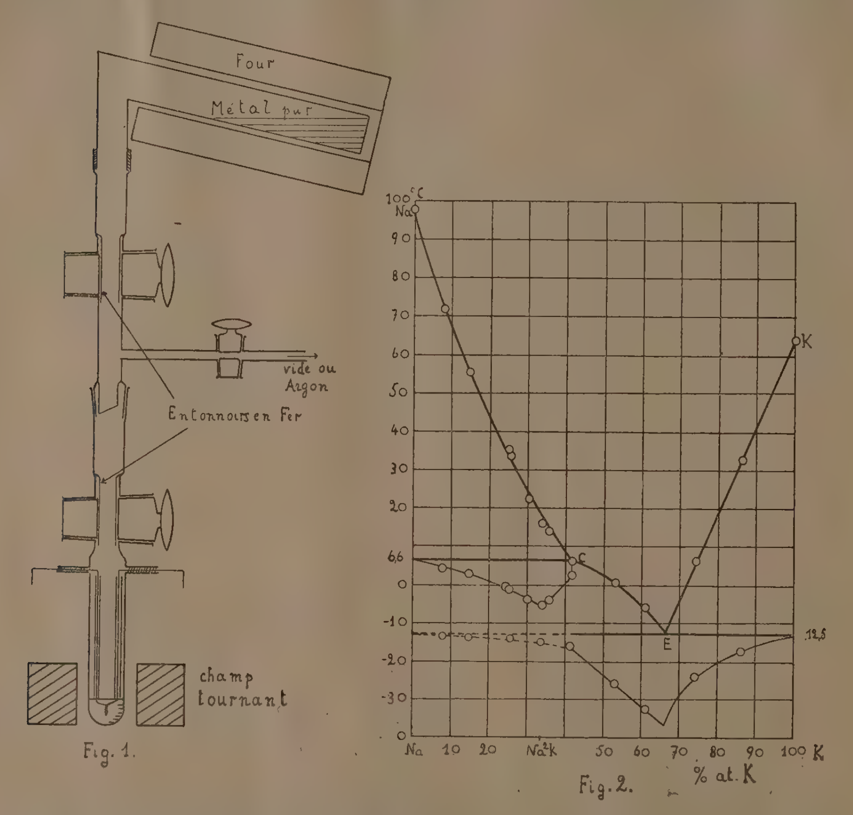


Fig. 1.

Fig. 2.

préalable par une distillation fractionnée est placé dans une cornue en fer adaptée à un appareil en verre moyennant un joint en caoutchouc. En principe cet appareil est formé par deux robinets à large voie réunis par un rodage. Au robinet inférieur est soudé le tube à réaction proprement dit contenant un couple thermoélectrique. Pour éviter un encrassement du métal distillé au contact de la graisse des robinets, ceux-ci sont garnis intérieurement d'un tube en fer. Lors de la fermeture des robinets ces tubes sont soulevés à l'aide d'un petit électro-aimant. Au cours d'une distillation tout l'appareil est maintenu à une température suffisamment élevée pour empêcher la solidification du distillat.

Mode opératoire. — En chauffant la cornue, le métal vaporisé se condense dans le col vertical et tombe en chute libre jusqu'au fond du tube à réaction. Après avoir distillé un des constituants on pèse la quantité de métal recueilli. On adapte ensuite une nouvelle cornue contenant le deuxième métal dont on distille une quantité voulue, qu'on détermine également par pesée. Malgré toutes les précautions prises, il est inévitable que quelques gouttelettes s'accrochent aux parois du tube et ne participent pas à la formation de l'alliage. Il en résulte une imprécision sur sa composition déterminée par pesée. De nombreuses analyses de contrôle ont montré que l'erreur ainsi commise est inférieure à 1 pour 100 [1].

Une agitation efficace de l'alliage liquide est réalisée à l'aide d'un champ tournant à sens de rotation variable, entourant le tube à réaction. Les courbes de refroidissement et d'échauffement sont enregistrées photographiquement. Pour tenir compte des résidus de torsion importants du galvanomètre enregistreur, une mesure directe de la température est effectuée toutes les trois minutes à l'aide d'un potentiomètre.

Résultats. — Les résultats obtenus ont permis de tracer le diagramme de solidification ci-contre (*fig.* 2).

Il est caractérisé par l'existence d'une combinaison instable Na^2K et d'un eutectique à 66 atomes de potassium pour 100.

En refroidissant un alliage de composition intermédiaire entre 40 et 42 pour 100 de potassium on obtient un dépôt de cristaux de sodium jusqu'à ce que le liquide ait atteint la composition du point C à 6°,6 C.

Dès lors le liquide réagit avec le sodium solide pour former le composé Na^2K. Or cette réaction n'est jamais complète, ce qui se traduit sur les courbes de refroidissement par l'existence d'un palier à — 12°,5 C. correspondant à la solidification de l'eutectique (courbe des paliers du pointillé). Si par contre on maintient l'alliage pendant 24 heures à une température légèrement inférieure à 6°,6 C. on constate sur les courbes d'échauffement que les paliers eutectiques ont disparu tandis que les paliers correspondant à la décomposition de Na^2K se sont allongés. C'est donc à partir des courbes d'échauffement que nous avons tracé la courbe des paliers correspondant à la combinaison.

Ces résultats sont en complet accord avec ceux trouvés par Van Bleiswijk.

---

[1] Cette méthode n'est pas utilisée par commodité mais par raison d'économie lorsqu'on veut mettre en œuvre des metaux très chers comme le rubidium et le cæsium.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination cryoscopique de l'hydratation globale des ions du chlorure d'ammonium.* Note de MM. **F. Bourion** et **E. Rouyer**, présentée par M. G. Urbain.

Afin de compléter des recherches antérieures relatives aux solutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium ([1]), nous avons étudié par voie cryoscopique les équilibres moléculaires de la résorcine dans les solutions de chlorure d'ammonium en choisissant le coefficient cryoscopique k' de manière que la constante d'équilibre

$$K_3 = \frac{c^3}{c'} = \frac{3C(330\Delta - ak')^3}{4a^2k'^2(3ak' - 330\Delta)}$$

possède la même valeur que dans l'eau ([2]), soit 3,500. Dans cette relation c, c' et C sont respectivement les concentrations des molécules simple, triple et totale de la résorcine, cette dernière étant exprimée en molécules simples, Δ l'abaissement cryoscopique produit par la résorcine, et a la masse de résorcine pour 100^g d'eau.

Nous avons étudié successivement les solutions de ClAm 1 M et de ClAm 0,5 M. Dans ce travail, de même que pour les solutions de résorcine dans l'eau et dans les solutions de chlorures de potassium et de sodium, les concentrations sont prises à la température de 15° C. Nous avons observé :

	ClAm 1 M ; $k' = 20,82$.		ClAm 0,5 M ; $k' = 19,76$.	
Concentration.	Δ.	K_3.	Δ.	K_3.
0,250	0°,520	1,597	0°,487	1,812
0,375	0,774	2,525	0,709	1,961
0,500	1,015	2,956	0,927	2,311
0,625	1,252	3,367	1,143	2,693
0,750	1,4725	3,401	1,353	2,969
0,875	1,6885	3,444	1,5565	3,132
1,000	1,894	3,371	1,7525	3,187
1,125	2,102	3,387	1,957	3,387
1,250	2,315	3,480	2,1585	3,525
1,375	2,529	3,576	2,3555	3,587
1,500	2,741	3,627	2,5475	3,576
1,625	2,948	3,607	2,7405	3,567

([1]) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1111; F. Bourion et Mlle O. Hun, *Ibid.*, p. 1489.

([2]) F. Bourion, E. Rouyer et Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1015.

Concentration.	Cl Am 1 M; $k' = 20,82$.		Cl Am 0,5 M; $k' = 19,76$.	
	Δ.	K_3.	Δ.	K_3.
1,750	3,155	3,580	2,933	3,539
1,875	3,365	3,562	3,136	3,591
2,000	3,572	3,501	3,3335	3,569
2,125	–	–	3,530	3,517
2,250	–	–	3,7395	3,546
2,375	–	–	3,9415	3,494
2,500	–	–	4,142	3,410

On voit que pour $k' = 20,82$, K_3 moyen est 3,5033 pour la solution de Cl Am 1 M lorsque la concentration en résorcine croît de 0,750 à 2,000 et que, pour $k' = 19,76$, K_3 moyen est 3,4996 lorsque la concentration en résorcine varie de 1,000 à 2,500 pour la solution de Cl Am 0,5 M. On calcule aisément par extrapolation, en utilisant les grandeurs de K_3 correspondant à d'autres valeurs de k' pour $K_3 = 3,500$ pour $k' = 20,8223$ avec la série Cl Am 1 M et pour $k' = 19,7594$ avec la série Cl Am 0,5 M.

Calcul de l'hydratation des ions : 1° Cl Am 1 M. — Le pour cent x de l'eau fixé sur le sel est

$$x = \frac{100(20,8223 - 18,4)}{20,8223} = 11,63.$$

D'autre part, on calcule aisément d'après la connaissance de la densité de la solution de Cl Am 1 M à 15° C., soit 1,01669, que la masse de chlorure d'ammonium pour 100^g d'eau est $5^g,5545$, de sorte que le nombre de molécules d'eau fixé sur 1 molécule de chlorure d'ammonium est

$$\frac{11,63 \times 53,5}{5,5545 \times 18} = 6,22.$$

L'hydrate correspondant aux solutions de Cl Am 1 M est donc

$$\text{Cl Am } 6,2 H^2O.$$

Des expériences relatives à des mesures de solubilité (¹) de N^2O et de C^2H^2 dans l'eau et dans les solutions de Cl Am 1 M ont fourni, en tenant compte de l'hydratation individuelle des ions Cl Am 4,3 H^2O, composition voisine de celle que nous avons observée.

2° Cl Am 0,5 M. — En conduisant le calcul comme nous venons de le faire pour les solutions de Cl Am 1 M, on trouve pour les solutions de

(¹) Manchot, Jahrsorfer et Zepter, *Z. anorg. Chem.*, 141, 1924, p. 38-81.

ClAm 0,5 M dont la densité à 15° C. est 1,00862 et en prenant la valeur $k' = 19,7594$ indiquée précédemment que l'hydrate correspondant est

$$\text{ClAm}\ 7,5\,H^2O$$

de degré plus élevé que celui des solutions ClAm 1 M.

En comparant ces résultats à ceux obtenus précédemment (*loc. cit.*), on voit que les ions ammonium sont moins hydratés que les ions potassium et moins encore que les ions sodium.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du champ magnétique sur la corrosion du fer par les sels de métaux nobles.* Note de M. **H. Forestier** et Mlle **M. Haury**, présentée par M. G. Urbain.

Dans une Note antérieure [1], l'un de nous avait mis en évidence l'influence parfois considérable que peut avoir le champ magnétique sur la vitesse de dissolution du fer dans les solutions de chlorure et de sulfate cuivriques, phénomène qui pourrait être expliqué par une augmentation de la pression de dissolution du fer, sous l'influence de l'aimantation,

Dans le présent travail nous avons cherché à généraliser cette étude en remplaçant les sels cuivriques par des halogénures de métaux dont le caractère électropositif va en croissant (sels de mercure, d'argent et d'or). Les résultats obtenus confirment et étendent la portée des conclusions énoncées dans notre première Note.

Au cours d'une étude préliminaire, complétant le précédent travail, nous avons examiné l'influence du champ sur la corrosion du fer, d'une part dans le chlorure cuivrique aux faibles concentrations [2], d'autre part dans le bromure cuivrique. Nous ne reproduisons pas ci-contre, faute de place, les courbes $\Delta pc/\Delta p = f(H)$ de formes analogues à celles relatives au chlorure cuivrique déjà publiées [3]; mais on peut voir sur la figure 2 que les courbes $\Delta pc/\Delta p = f(C)$ ont la même allure pour les deux sels de cuivre, l'influence du champ étant cependant plus élevée pour le bromure que pour le chlorure.

La figure 1 représente les principales courbes $\Delta pc/\Delta p = f(H)$ pour les chlorures de mercure, d'or, et le florure d'argent : ces courbes ont des

---

(1) H. Forestier, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1421.

(2) Nous n'étions pas descendu, dans la précédente Note, au-dessous d'une concentration égale à 0,014 atome-gramme de cuivre pour 100$^{cm^3}$ de solution.

(3) H. Forestier, *loc. cit.*

formes analogues à celles obtenues avec les sels de cuivre, elles tendent toutes vers un maximum dans les champs forts. La figure 2 montre que

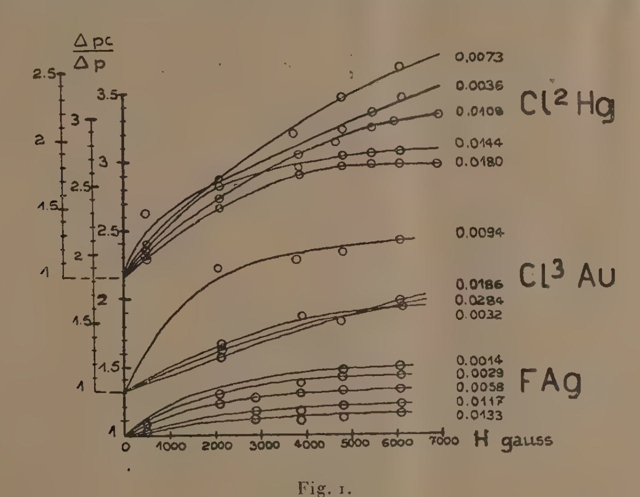


Fig. 1.

$$\frac{\Delta pc}{\Delta p} = \frac{\text{Perte de poids de la plaquette de fer dans le champ}}{\text{Perte de poids de la plaquette de fer en dehors du champ}}.$$

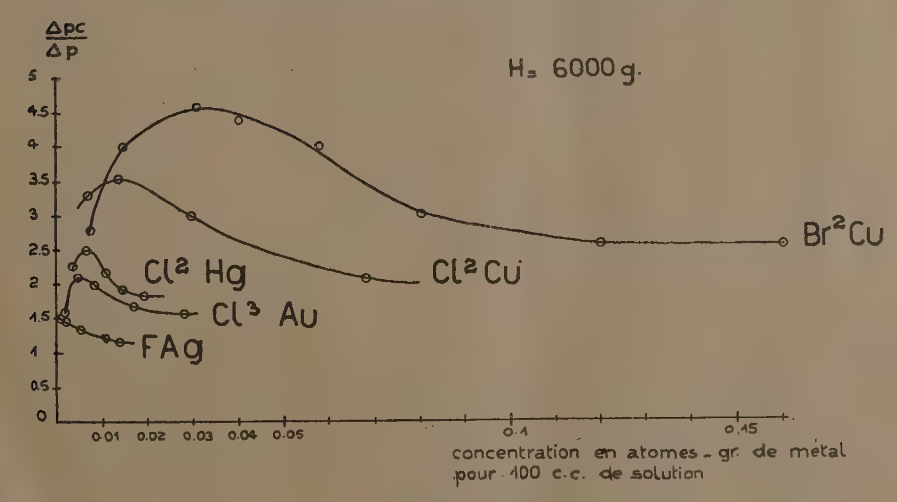


Fig. 2.

$$\frac{\Delta pc}{\Delta p} = \frac{\text{Perte de poids de la plaquette de fer dans le champ}}{\text{Perte de poids de la plaquette de fer en dehors du champ}}.$$

toutes les courbes $\Delta pc/\Delta p = f(C)$ sont du même type sauf celle du fluorure d'argent sur laquelle on n'observe pas de partie ascendante aux faibles

concentrations. Il est intéressant de remarquer qu'elles mettent surtout en évidence la diminution progressive de l'influence du champ lorsque le métal devient plus électropositif. Il existe cependant une inversion entre le chlorure d'or et le fluorure d'argent, peut-être est-elle attribuable à la différence des anions; un certain nombre d'expériences faites sur le bromure d'or ont montré en effet que l'influence du champ allait en diminuant du bromure au chlorure comme pour le cuivre.

L'ensemble de ces résultats conduit à formuler les conclusions suivantes :

1° D'une manière générale, lorsqu'un échantillon de fer est soumis à l'action d'un champ magnétique sa vitesse de dissolution dans les sels de métaux plus nobles croît quand son intensité d'aimantation croît. La vitesse de dissolution a pu atteindre, dans nos expériences, une valeur cinq fois plus élevée qu'en l'absence de champ.

2° Lorsque la concentration du sel en solution augmente, le rapport $\Delta pc/\Delta p$, dans les champs forts, commence par croître, passe par un maximum puis décroît et semble tendre vers une limite pour les concentrations élevées. Dans le cas du fluorure d'argent la partie ascendante de la courbe au départ n'a pu être observée.

3° L'influence du champ, qui varie d'ailleurs, dans une certaine mesure, avec l'anion du sel en solution, semble diminuer lorsque le caractère électropositif du cation s'accentue, c'est-à-dire lorsque la différence des pressions de dissolution entre le fer et le métal déposé croît. Il est évident, en effet, que si le champ magnétique élève la pression de dissolution du fer d'une quantité déterminée, la vitesse de dissolution du métal sera d'autant moins influencée par l'aimantation, que la différence des pressions de dissolution entre le fer et le métal déplacé sera plus grande.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les composés de l'acide tartrique et du nickel.* Note de M. **J.-P. Mathieu**, présentée par M. A. Cotton.

Une Communication récente de MM. Pariselle et Moussiegt [1] m'incite à publier quelques-uns des résultats que j'ai obtenus à ce sujet.

En milieu acide, on connaît depuis longtemps un composé cristallisé de formule brute $C^4H^4O^6Ni$, qui n'est pas en sel normal, comme l'ont prouvé

---

(1) *Procès-Verbaux de la Société chimique de France*, 15 juin 1933.

les mesures de conductivité et de cryoscopie de Tower [1]. L'étude, par la méthode des variations continues, de l'absorption lumineuse ($\log I_0/I$) et de la rotation (α) dans les mélanges $SO^4Ni + C^4H^4O^6Na^2$, montre que les propriétés optiques des solutions sont dues au composé précédent.

Solutions contenant dans 20^{cm^3} : n^{cm^3} de $C^4H^4O^6Na^2$ 0,54 M + $(10-n)^{cm^3}$ SO^4Ni 0,54 M $l = 10^{cm}$.

n.	0.	1.	3.	4.	5.	6.	7.	9.	10.
$\log \frac{I_0}{I}{}_{636}$	0,55	0,60	0,67	0,70	0,72	0,65	0,49	0,17	–
α^0_{546}	0	0,69	2,53	3,60	4,25	3,80	2,98	1,87	1,71

L'écart maximum avec la loi d'additivité a lieu pour $n = 5$.

L'addition de soude à l'une des solutions précédentes fait croître l'activité optique. On trouve encore un maximum de α pour $n = 5$. Les solutions qui ont cette composition et dont la concentration en nickel est inférieure à 0,1 M environ ne précipitent pas, du moins immédiatement, par addition de soude. Si l'on suppose que cette propriété est due à la formation d'un complexe nickelotartrique, on peut se proposer de déterminer la formule de ce composé en suivant les variations de α lors de l'addition de soude [2]. C'est au voisinage de la proportion 1 NaOH pour 1 Ni que α atteint une valeur limite pour toutes les radiations à la fois.

Solution contenant 0,0675 *atome-gramme de* Ni *par litre*, $l = 2^{cm}$.

Équivalents NaOH ...	0	0,2	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0
α^0_{546}	+0,42	0,51	0,70	0,72	0,73	0,70	0,68

Comme l'avait remarqué Bruhat [3] l'anomalie de la dispersion rotatoire (dans le rouge) reste toujours faible, ainsi que le dichroïsme circulaire.

Les nombres précédents se rapportent aux mesures faites aussitôt après l'addition de soude. Les solutions présentent alors une mutarotation dont la vitesse varie beaucoup avec la concentration totale de la solution.

Le tableau donne les valeurs de α_{546} au cours du temps pour des solu-

(1) *Journal of American Chemical Society*, **22**, 1900, p. 501.
(2) E. Darmois, *Journal de Physique*, **4**, 1923, p. 49.
(3) *Annales de Physique*, **3**, 1915, p. 232.

tions contenant 0,00054 atome-gramme de Ni dans le volume v^{cm^3}, $l = 10^{cm}$:

Temps.......	3m.	18m.	30m.	3h.	6h.	20h.	44h.	72h.
$v =$ 15.....	+2°,05	+1,20	+0,32	–	–	–	–	–
25.....	+1,22	+1,11	+0,89	+0,15	–0,06	–0,20	–0,26	–
40.....	+0,69	+0,66	+0,61	+0,41	+0,29	+0,22	+0,20	+0,17
100.....	+0,30	+0,30	+0,29	+0,28	+0,28	+0,26	+0,23	+0,21

Les mesures manquantes ont été empéchées par la précipitation des solutions. Mais, bien avant que les mesures soient impossibles, on constate que la mutarotation des solutions s'accompagne d'un abaissement de la conductivité et de l'apparition des propriétés colloïdales : l'effet Tyndall est intense; le chauffage ou l'addition d'un sel neutre de nature quelconque produisent la floculation. C'est le cation dont la charge intervient dans ce phénomène; en accord avec cette observation, les particules colloïdales se déplacent vers l'anode dans l'électrophorèse.

C'est aux particules colloïdales que sont dues les rotations lévogyres qui apparaissent dans l'évolution de certaines solutions.

Si l'on ultrafiltre sur collodion une de ces solutions lévogyres ($v = 25$ par exemple), on trouve que le filtrat est toujours dextrogyre. Si l'on remet en suspension dans l'eau, en agitant vivement, les particules restées sur le filtre, et qu'on laisse déposer les plus gros fragments pendant quelques heures, la suspension obtenue est lévogyre; une nouvelle ultrafiltration fournit un liquide d'activité optique nulle ou très faiblement droite.

Si d'autre part on ultrafiltre une telle solution au cours de son évolution, alors que sa rotation est encore droite, le filtrat a un pouvoir rotatoire supérieur à celui que possédait la solution à l'époque du début de la filtration.

La valeur de la rotation lévogyre est indépendante de l'orientation de la vibration qui sort du polariseur. La rotation du plan de polarisation n'est donc pas due à un dichroïsme spontané tel que Meslin [1] l'a constaté sur certaines liqueurs mixtes.

En résumé, l'étude polarimétrique ne révèle pas, dans le cas des solutions tartriques de nickel, l'existence d'un composé [TMe] Na^2. Des complexes de ce type se rencontrent chez les autres métaux bivalents de la série du fer (Me = Mn, Co, Fe, Cu). Ces composés sont solubles, bien

---

[1] G. Meslin, *Comptes rendus*, **136**, 1903, p. 1644.

cristallisés; ils montrent un effet Cotton remarquable. Le seul complexe de nickel que décèlent les propriétés des solutions à une moindre teneur en sodium; il est peu dichroïque et peu soluble. On doit admettre que son activité optique dépend de son état de dispersion.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition des arsénites par la chaleur.* Note de M. **R. Rat.**

On sait, depuis près de cent ans ([1]), que la chaleur provoque la décomposition des arsénites avec libération d'arsenic et formation d'arséniates.

Cette réaction a été reprise récemment par Tammann ([2]) et par Ray Rushton ([3]) et nous avons cherché à la préciser en étudiant l'influence de la nature de l'arsénite et celle de la température de chauffe. Nos premiers travaux ont porté sur les orthoarsénites, pyroarsénites, métarsénites et diarsénites de sodium, potassium et baryum.

Le phénomène est plus complexe que ne l'avaient soupçonné nos prédécesseurs. Il dépend d'abord de la constitution du sel et de la « force » de la base correspondante; mais deux caractéristiques thermiques jouent un rôle capital : ce sont les températures de dissociation du sel en anhydride arsénieux et oxyde basique, d'une part, les températures d'oxydo-réduction commençante, d'autre part.

Pour les arsénites de sodium, par exemple, la dissociation débute avant l'oxydo-réduction, de telle sorte qu'un chauffage lent à 300° donne déjà lieu à une perte d'anhydride sans formation d'arsenic. Par contre, un chauffage rapide, à température élevée, rend négligeable le rôle relatif de la dissociation.

Pour atténuer cette dernière perturbation et rendre nos expériences comparables, tous les sels ont été portés rapidement à la température constante de 730°. Voici le résumé des résultats obtenus.

1° L'oxydo-réduction thermique des arsénites exige un rapport moléculaire minimum de l'oxyde basique et de l'anhydride acide.

C'est ainsi que le *diarsénite*, du type $2As^2O^3, K^2O$, peut être maintenu à 730° pendant plusieurs heures, sans subir de décomposition.

([1]) Simon, *Poggendorfs Annalen*, 40, 1837, p. 417.
([2]) Tammann, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 149, 1925, p. 84.
([3]) Ray Rushton, *Journal of physical Chemistry*, 6, 1932, p. 1772.

2° Pour les autres arsénites d'un même cation, la température initiale d'oxydo-réduction est d'autant plus basse que la proportion d'oxyde basique initialement combinée est plus grande et la force de la base correspondante plus forte.

A la même température, la vitesse de décomposition d'un arsénite est d'autant plus grande que la base est plus forte et en plus grande proportion combinée à l'anhydride.

Ainsi, pour 5g de sel porté à 730°, la transformation est pratiquement complète au bout des temps suivants :

	Métarsénites.	Pyroarsénites.	Orthoarsénites.
Potassium........	3 minutes	12 minutes	8 minutes
Sodium...........	3 »	12 »	6,5 »
Baryum...........	4 »	20 »	14 »

3° La réaction s'arrête quand la proportion d'anhydride arsénieux ayant subi l'oxydo-réduction en a atteint une fraction pratiquement indépendante de la nature du cation, soit, par exemple :

	Métarsénites.	Pyroarsénites.	Orthoarsénites.
Potassium.............	13,9 %	72 %	100 %
Sodium................	12,9	74	100
Baryum................	14,3	72,5	100
Moyenne............	1/7 env.	5/7 env.	

Malgré l'homologie frappante des trois transformations, il est difficile de les représenter par des équations chimiques concordantes et rendant compte de l'arrêt de la réaction par l'obtention du diarsénite indécomposable.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la réduction du sulfate de sodium en sulfure.* Note [1] de M. **Pierre Boudnikoff**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

La technique de la préparation du sulfure de sodium consiste à cuire un mélange de sulfate de sodium et de charbon dans la proportion de 3 à 1, à la température de 1000°, dans des fours à flamme, sur sole ou rotatifs.

La réaction de réduction a été étudiée à maintes reprises [2], mais de

---

[1] Séance du 5 juin 1933.

[2] Moissan, *Traité de Chimie minérale*, 3, p. 119, 321, 334; Gmelin-Kraut, *Handbuch der anorg. Chemie*, 2, p. 54, 38, 308, 324.

grandes divergences subsistent à son sujet ([1]). Nos recherches ([2]) ont fait voir que le principal gaz dégagé dans l'opération est le CO^2.

Berthelot a fait voir ([3]), et nos études l'ont confirmé ([4]), que le charbon pur ne réduit pas le sulfate entre 700° et 850°, dans une atmosphère de gaz inertes. La température de réduction commençante dépend de la pureté des corps en réaction. Nous l'avons prouvé en plaçant le mélange de sulfate et de charbon dans un vase en silice fondue fermé par un bouchon, avec un pyromètre pénétrant dans la masse. L'air est chassé tout d'abord par un courant d'azote, puis l'appareil est chauffé dans un four électrique. Le début de la réaction est caractérisé par un dégagement plus abondant de gaz et l'apparition d'un trouble dans l'eau de baryte.

Voici les résultats obtenus. Avec le charbon de sucre pur, la réaction commence à 800°; avec le charbon de pin, à 750; avec le graphite Acheson pur, à 880° et enfin avec le noir de fumée du gaz, entre 750° et 800°. Une fois amorcée, la réaction s'accélère rapidement; la formation de Na^2S produit un abaissement de la température de fusion du sulfate et provoque ainsi une autocatalyse.

La réaction est beaucoup plus rapide qu'on ne l'admet habituellement. Le dégagement gazeux s'arrête complètement au bout de 10 minutes. Avec un excès convenable de charbon, 1 partie pour 3 de sulfate, la réduction à 850° est terminée au bout de 2 à 3 minutes avec un rendement en Na^2S de 95 pour 100 ([5]). A 1000°, pour un rapport du sulfate au charbon de 3 à 1, on obtient un rendement de 88,6 en 40 secondes. Cela conduit à remplacer dans la fabrication industrielle l'emploi des fours à sole ou rotatifs par des brûleurs à charbon pulvérisé dans lesquels on injecte de la poudre de sulfate.

([1]) P. Boudnikoff, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, **46**, 1926, p. 398; *Chem. Ztg*, 1927, p. 821, 841 et 862; Abegg, *Handbuch der anorg. Chemie*, **2**, 1926, p. 270; Lunge, *Sodaindustrie*, **2**, 1900, p. 436.

([2]) P. Boudnikoff et A. Sisoieff, *Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie*, **170**, iii, 1928, p. 15, et *Revue ukrainienne de Chimie*, **111**, 1928, ii, p. 113.

([3]) *Comptes rendus*, **90**, 1890, p. 1106.

([4]) P. Boudnikoff, *Zeitschr. f. angew. Chemie*, **46**, 1926, p. 398, et *Travaux du troisième Congrès des techniciens de l'industrie chimique de Soviets*, 1926, p. 23.

([5]) Au sujet du dosage du sulfure de sodium, voir P. Boudnikofe, *Ztschr. f. analyt. Chemie*, **67**, 1925, p. 245; P. Boudnikoff et Krause, *Ztschr. f. anorg. und allgem. Chemie*, **122**, 1922, p. 171.

En élevant la température et prolongeant la durée de la cuisson, on fait tomber les rendements en sulfure de sodium, une partie du soufre se dégageant à l'état de SO^2 (1). Nous en concluons que le sulfate peut réagir sur le sulfure (2). Rengade et Costeanu ont montré qu'à la température de ramollissement du verre le monosulfure se dédouble en bisulfure et métal. Le bisulfure réagirait à son tour sur le sulfate en mettant une nouvelle quantité de métal en liberté :

$$Na^2SO^4 + Na^2S^2 = 4\,Na + 2\,SO^2 + S.$$

L'oxyde de carbone peut dans certaines conditions réduire le sulfate en sulfure avec un dégagement de $33^{cal},9$ (3). Avec le gaz pur, la réaction n'est pas sensible au moins jusqu'à 850°, mais elle se produit en présence d'un catalyseur, charbon, nickel ou chlorure de nickel, dans des proportions comprises entre 0,01 et 0,1 pour 100 (4), le rendement cependant n'est que de 42 à 45 pour 100.

La réduction par l'hydrogène est endothermique et accompagnée d'une absorption de chaleur de $-5^{cal},5$. Le calcul effectué d'après la formule approximative de Nernst fait cependant voir que cette réaction est possible au point de vue thermodynamique, même à basse température, ce qui est dû à la faible constante chimique de l'hydrogène. Contrairement à ce qui a lieu avec l'oxyde de carbone, l'hydrogène réagit sur le sulfate à des températures relativement basses et en l'absence de catalyseurs. Le rendement en sulfure dans la masse fondue était après 45 minutes de chauffe de 44 pour 100 à 800°; de 68 pour 100 à 900°; de 60 pour 100 à 1000° et enfin de 52 pour 100 à 1100°. En présence de nickel, le rendement a été de 82 pour 100 à 800°; de 83 pour 100 à 900° et de 47 pour 100 à 1000°.

La réduction du sulfate de soude par l'hydrogène est accompagnée de dégagements d'hydrogène sulfuré et de vapeur de soufre, en même temps qu'il se forme de l'alcali libre dans le produit. Berthelot donne une explication assez compliquée de la formation de ces sous-produits (5). Il n'y a pas de doute cependant que la réaction s'accomplit en deux phases. En premier, la réaction normale : formation de monosulfure et d'eau, puis réaction de

---

(1) P. Boudnikoff et Shilow, *J. Soc. of Chem. Industry*, 47, xvi, 1928, p. 111.

(2) *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 791.

(3) Calcul effectué avec les données des tables de Landolt-Börnstein, 1933.

(4) P. Boudnikoff et E. Shilow, *J. Soc. of Chem. Ind.* 47, xvi, 1928, p. 111.

(5) Calculé, partant de 58,3 cal comme chaleur de formation de H^2O.

la vapeur d'eau sur le monosulfure pour donner de l'hydrogène sulfuré :

$$Na^2SO^4 + 4H^2 = Na^2S + 4H^2O \quad \text{et} \quad Na^2S + 2H^2O = 2NaOH + H^2S.$$

L'hydrogène sulfuré apparaît ou non dans le gaz suivant la température, car il peut se décomposer en hydrogène et soufre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitration de celluloses au maximum.* Note [1] de MM. **A. Bouchonnet**, **M. Trombe** et **G. Petitpas**, présentée par M. Georges Urbain.

Les cotons-poudres les plus employés dans la fabrication des explosifs correspondent aux composés suivants :

	Taux d'azote pour 100.	Volume de NO par gramme.
$C^{24}H^{29}O^9(ONO^2)^{11}$ ou CP_1	13,45	214^{cm^3}
$C^{24}H^{31}O^{11}(ONO^2)^9$ ou CP_2	12,75	203^{cm^3}

qui sont un mélange de trinitrate-dinitrate de cellulose.

Or la théorie admet un trinitrate :

	Taux d'azote pour 100.	Volume de NO par gramme.
$C^6H^7O^2(ONO^2)^3$ ou $C^{24}H^{28}O^8(ONO^2)^{12}$....	14,14	226^{cm^3}

Ce composé, à taux d'azote maximum (14,14), n'a pu être encore obtenu. On a bien préparé des nitrocelluloses à 13,8 et même 14 pour 100, mais ces produits sont généralement instables.

Nous avons cherché à obtenir, en même temps qu'un produit stable, le chiffre théorique 14,14 (soit 226^{cm^3} de NO).

Cette préparation a fait, jusqu'alors, l'objet d'un certain nombre de travaux.

Hoitsema [2] et Lunge [3] mentionnent des nitrocelluloses, d'ailleurs instables, à 14 pour 100 et 13,88 pour 100 d'azote, soit 222^{cm^3} de NO; Berl et Ruef [4], par addition à l'acide nitrique d'anhydride et d'acide acétiques, et Berl et Smith [5] par mélange d'acide nitrique et d'anhydride phosphorique, obtiennent des mélanges très nitrants (14 pour 100 d'azote, soit 224^{cm^3} de NO).

---

(1) Séance du 26 juin 1933.

(2) *Z. Angew. Ch.*, 11, 1898, p. 173.

(3) *Z. Angew. Ch.*, 12, 1899, p. 441.

(4) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 41, 1908, p. 1842.

(5) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 63, 1930, p. 3212.

Enfin, Carl Trogus (¹) prépare une nitrocellulose qu'il a pu stabiliser (à 13,8 pour 100 d'azote, soit 220,8 de NO).

Nous avons étudié l'action du mélange acide nitrique pur à 99,9 pour 100 acide et anhydride acétiques (en proportions variables et avec des durées de nitrations différentes), sur des celluloses de différentes natures (linters, ramie, alfa).

Ces différentes celluloses sont « ouvertes », séchées à l'étuve à 90° et placées rapidement dans le récipient où a lieu la nitration.

La température du trempage est de 15°. En fin de nitration, le coton-poudre, essoré et plongé dans l'eau froide, est lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Il est ensuite stabilisé, soit par épuisement à l'alcool au Soxhlet, soit à l'eau à l'ébullition pendant 50 heures, sans interruption.

L'azote a été dosé par la méthode de Lunge, et, en outre, pour les CP à très haute teneur, par la méthode de Dewarda.

Nous avons d'abord effectué des nitrations de durée variable (que nous avons fait osciller de 2 à 6 heures) avec un bain de composition fixe (50 acide nitrique, 25 anhydride acétique, 25 acide acétique).

Nous avons ensuite fait varier la composition du bain en maintenant fixe la durée de la nitration, soit 5 heures (50 acide nitrique, 10 à 15 anhydride acétique, 25 à 40 acide acétique).

Les essais précédents nous ont permis de déterminer les conditions optima de nitration, soit :

Composition du bain de nitration :

NO^3H à 99,9 pour 100	50 pour 100
Acide acétique	25 pour 100
Anhydride acétique	25 pour 100

Durée de la nitration : 5 heures. Température : 15°.

Les stabilisations ont été faites parallèlement à l'eau et à l'alcool. On sait (²) que ces dernières conduisent à un taux d'azote plus élevé :

1° Les CP *stabilisés à l'eau* donnent :

a. Pour les linters, un taux d'azote atteignant 14,08 pour 100;

b. Pour la ramie, un taux d'azote atteignant 14,00 pour 100;

c. Pour l'alfa, un taux d'azote atteignant 13,1 pour 100.

(¹) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 2, 1931, p. 205.

(²) Muraour, *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932, p. 1089.

2° Les CP *stabilisés à l'alcool* donnent, pour les linters, des taux d'azote atteignant 14,14 pour 100.

C'est précisément le chiffre correspondant à la formule de la trinitrocellulose $C^6H^7O^2(NO^3)^3$.

La stabilité des produits obtenus satisfait aux épreuves réglementaires du Service des Poudres.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des produits dits acides polyundécyléniques.* Note de M. **A. Barbot**, présentée par M. G. Urbain.

Le résidu spongieux de la distillation de l'huile de ricin est généralement considéré comme constitué d'acides polyundécyléniques. Cette opinion fut surtout accréditée par les travaux de Krafft et Brunner [1] qui lui attribuent une structure de polylactides, et par ceux de Thoms et Fendler [2] qui en font l'anhydride d'un acide triundécylénique.

Il n'est cependant pas possible de régénérer de ce produit de condensation plus de 10 à 12 pour 100 de son poids d'acide undécylénique, et, d'autre part, la quantité de cet acide que l'on obtient au cours de la pyrolyse de l'huile est toujours inférieure à celle qui correspond à la quantité d'œnanthol formé.

Dans le but de connaître le sort de cet acide undécylénique, le bilan de la pyrolyse a été dressé; les différents produits volatils formés ont été dénombrés et caractérisés, et le résidu spongieux dédoublé en produits simples.

La saponification, l'hydrolyse, le traitement par l'acide sulfurique concentré, l'alcoolyse, permettent ce dédoublement. On a fait usage de l'éthanolyse qui donne les meilleurs résultats.

La substance spongieuse privée de ses impuretés solubles par épuisement au Soxhlet, à l'aide d'alcool ou de benzène, fut alcoolysée. Des produits de l'alcoolyse on a extrait de la glycérine monomère (8 pour 100 du poids de la matière première) et des éthers éthyliques.

La distillation des éthers éthyliques, sous 1 à 2^{mm} de pression conduit à des fractions de point d'ébullition assez constant, qui, pour la plupart, ne sont pas des corps purs. Parmi les fractions ainsi obtenues, six ont un point d'ébullition fixe, et les produits suivants y ont été caractérisés :

---

(1) *Ber. d. chem. Gesells.*, 17, 1884, p. 2985, et 19, 1886, p. 2224.

(2) Thoms et Fendler, *Arch. der Pharm.*, 239, 1901, p. 1.

Heptylate d'éthyle (Eb. 185°-190° sous 760^{mm}) : 0,4 pour 100 du poids du résidu spongieux.

Pélargonate d'éthyle [Eb. 215°-219° (760^{mm})] : 0,5 pour 100.

Undécylénate d'éthyle [Eb. 107°-108° (1^{mm})] : 11,13 pour 100.

Palmitate d'éthyle [Eb. 157° (1^{mm})] : 2,4 pour 100.

Une fraction de point d'ébullition 177°-178° (1^{mm}) : 7,7 pour 100 constituée par un mélange de : éther oléique, 85 pour 100; éther stéarique de P. F. 34° environ 10 pour 100 et de l'éther d'un acide de P. F. 85°-86° non identifié. Une fraction de Eb. 204°-206 (1^{mm}) : 2,4 pour 100 constituée en partie d'éther ricinoléique.

Le résidu (75 pour 100) indistillable sans décomposition, même sous vide très poussé, de poids moléculaire voisin de 700, semble être l'éther d'un acide bibasique.

Pour savoir par quel processus ce dernier produit prend naissance; le même travail analytique fut entrepris sur le résidu de la distillation arrêtée avant la formation de la masse spongieuse.

Le fractionnement des éthers éthyliques donna les résultats suivants :

Éthers heptylique, pélargonique, palmitique, stéarique.

Éther undécylénique [Eb. 107°-108 (1^{mm}) : 30 pour 100 du poids du résidu.

Éthers oléique et linoléique [Eb. 178°-180° (2^{mm})] : 12 pour 100 contenant environ 50 pour 100 de linoléique.

Éther ricinoléique [Eb. 196°-199° (2^{mm})] : 16 pour 100.

Éther résiduel non distillable : 27 pour 100.

Ces proportions sont variables suivant le moment auquel on interrompt la pyrolyse.

On observe donc que la prise en masse, à la fin de la distillation se fait avec disparition totale des éthers linoléiques et ricinoléiques, et apparition du résidu indistillable. Ce phénomène est précédé de très près d'une abondante élimination d'eau. Il est donc nécessaire d'admettre que cet éther indistillable provient de la condensation de l'éther linoléique sur lui-même ou sur les autres acides éthyléniques qui l'accompagnent. Cette condensation pourrait se faire, soit suivant la réaction de Diels, conduisant à un diéther hydrocylique à cycle hexatomique, soit suivant l'hypothèse de Fokin [1] à un diéther dérivé du cyclooctadiène.

En résumé, le résidu de la distillation pyrogénée de l'huile de ricin n'est ni un polylactide oxyundécanique, ni un anhydride triundécylénique, mais un glycéride complexe des acides préexistant dans l'huile aux côtés de l'acide ricinoléique, et des acides formés par la condensation des acides

(1) *Centr. Blatt*, 1, 1905, p. 935.

linoléiques auxquels la déshydratation de l'acide ricinoléique donne naissance.

La description du travail expérimental, les constantes et données analytiques seront publiées dans un autre Recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des chlorhydrates et perchlorates d'acide p-aminophénylarsinique.* Note de M. **J. Prat**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons montré [1] que les acides monoarylarsiniques $R.AsO^3H^2$ sont amphotères et, comme tels, susceptibles de donner des combinaisons isolables avec les acides minéraux. L'acide anilarsinique, en tant qu'acide aminé, possède en outre une basicité relative au groupement NH^2. Nous avons pu fixer sur cet acide 2^{mol} d'acide chlorhydrique et, de ce fait, mettre en évidence d'une manière indiscutable la coexistence de ces deux fonctions. Le dichlorure obtenu, qui peut se formuler $Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$, contient un chlore lié à l'arsonium et un Cl lié à l'ammonium. Ce corps cristallise avec 1^{mol} d'eau.

Un monochlorure a déjà été préparé par Erlich et Bertheim (*Ber.*, 40, 1907, p. 3295) qui le considéraient comme un chlorhydrate de la fonction amine $ClH^3N.C^6H^4.AsO^3H^2$. Nous avons préparé le monochlorure à partir du dichlorure et montré que, dans ce cas tout au moins, on obtient un chlorure d'arsonium $[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$ et non pas un chlorhydrate d'amine.

Dans ce but nous avons comparé les deux chlorures suivants : Dichlorure d'acide arsanilique $Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$, et chlorure d'acide *p*-acétylaminophénylarsinique $[CH^3CONH.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$. Le premier différant du second par un Cl fixé à l'azote, ce qui n'est plus possible dans le deuxième car le groupement amino est acétylé. Chez ce dernier le Cl est lié à As.

Ces deux chlorures placés dans un tube parcouru par de l'air sec et porté à 100° se comportent différemment. Le dichlorure subit rapidement une perte de poids correspondant exactement à la perte de $1^{mol}HCl + 1^{mol}$ d'eau. A la sortie de l'appareil l'air barbote dans une solution de nitrate d'argent ce qui permet un dosage gravimétrique de ClH libéré. Le chlorure de *p*-acétylaminophényltrihydroxyarsonium, au contraire, ne subit que

[1] *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 489.

très lentement une faible perte de poids. C'est donc que le Cl lié à As, seul Cl existant dans ce dernier corps, n'est pas enlevé dans ces conditions. On peut donc en conclure que le Cl perdu par le dichlorure est le Cl lié à l'azote, et que le monochlorure restant est un chlorure d'arsonium que l'on peut formuler $[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl$.

Le groupement — AsO^3H^2 apparaît donc comme plus apte à s'unir aux acides minéraux que le groupe NH^2 lorsqu'ils coexistent dans la même molécule. L'étude des perchlorates de l'acide arsanilique semble confirmer ce fait. Alors que le groupement — AsO^3H^2 permet l'addition de ClO^4H à certains acides arsiniques (acide naphtylarsinique, par exemple, dont nous avons préparé un perchlorate), l'introduction d'un groupe NH^2 ne permet pas la fixation d'une deuxième molécule ClO^4H comme c'est le cas pour HCl.

Le perchlorate de *p*-aminophényltrihydroxyarsonium

$$[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4 \quad \text{ou} \quad H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2.ClO^4H$$

donne par hydrolyse avec l'acide perchlorique étendu un second perchlorate de composition $2H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2, ClO^4H$. L'analogie est frappante avec les chlorures (Grignard et Rivat, *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 126), et les nitrates (Kappelmeier, *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1930, p. 57) de l'acide diphénylarsinique dont les compositions sont

$$(C^6H^5)^2AsO^2H.HX \quad \text{et} \quad 2(C^6H^5)^2AsO^2H.HX;$$

elle confirme notre hypothèse.

Dichlorure d'acide arsanilique. — 10g d'acide arsanilique sont dissous au bain-marie dans 40cm³ d'acide chlorhydrique concentré (12N). On fait recristalliser, essore sur filtre en pâte de verre, sèche au papier filtre, puis au dessiccateur à vide sur P^2O^5 et chaux sodée.

Analyse : Titrage à la soude N/10 avec le pourpre de bromocrésol comme indicateur, ce qui permet de titrer les deux molécules HCl et une acidité de l'acide arsanilique.

3,01 acidités trouvées pour 3 acidités par molécule.

Acide chlorhydrique : trouvé, 23,4 pour 100; calculé, 23,7 pour

$$Cl[H^3N.C^6H^4.As(OH)^3]Cl, H^2O.$$

Perte de poids dans courant d'air sec à 100° : pour 686mg,8 de produit : trouvé, 122mg,8; calculé, 121mg,5 pour $HCl + H^2O$.

AgCl précipité : 317,5, soit 80mg,8 HCl; calculé, 81mg,3.

Perchlorates de p-aminophényltrihydroxyarsonium. — 5g d'acide arsanilique

sont dissous au bain-marie dans 10g de ClO^4H concentré (60 pour 100). On fait cristalliser à la glacière, filtre, essore, sèche sur papier filtre, puis au dessiccateur à vide. On obtient ainsi le perchlorate $[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$.

Si l'on hydrolyse les cristaux encore humides avec ClO^4H très dilué, on obtient un perchlorate de composition $2H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2, ClO^4H$. Ce dernier perchlorate, au contact de l'eau, s'hydrolyse complètement en redonnant l'acide anilarsinique initial.

Analyse : $[H^2N.C^6H^4.As(OH)^3]ClO^4$. Titrage à la soude N/10 en présence de pourpre de bromocrésol. Trouvé 2 acidités pour 2 acidités par molécule. As trouvé, 23,5 pour 100; calculé, 23,7 pour 100.

$2H^2N.C^6H^4.AsO^3H^2, ClO^4H$: titrage à la soude N/10; indicateur, pourpre de bromocrésol : trouvé, 3,02 acidités pour 3 par molécule.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la diméthyline biprimaire d'une pentite linéaire.* Note de MM. **Lespieau** et **Wiemann**, présentée par M. Matignon.

L'un de nous [1] a décrit la diméthyline biprimaire de la glycérine acétylénique

$$CH^2OH.CHOH.C \equiv C.CH^2OH.$$

Il a depuis fixé sur celle-ci 2 atomes d'hydrogène, en utilisant le palladium de Bourguel comme catalyseur.

25g de cette diméthyline ont été dissous dans un demi-litre d'eau, on a ajouté 0g,03 de palladium colloïdal, puis agité dans 1 atmosphère d'hydrogène. On a noté à quelques reprises la quantité d'hydrogène fixée, et la vitesse d'hydrogénation à l'époque de l'observation. Voici les valeurs trouvées :

Volume absorbé.	Vitesse.	Volume absorbé.	Vitesse.
3650 cm³	3000	4080 cm³	1800
3965	3150	4110	1200
4050	2550	4130	1200

Il y a comme on voit une chute brusque de vitesse quand on a absorbé environ 4100cm³. La théorie voudrait que, pour la quantité de matière employée et arrêt au composé éthylénique, il y ait 3888cm³ d'hydrogène fixés, mais on sait que dans toutes les hydrogénations de ce genre on est obligé d'employer une quantité d'hydrogène un peu trop forte, soit parce

[1] Lespieau, *Bull. Soc. ch.*, **43**, 1928, p. 662.

que le palladium en conserve, soit pour toute autre raison. On a donc arrêté l'opération et distillé, ce qui a permis d'isoler la diméthyline

$$CH^3OCH^2.CHOH.CH=CH.CH^2OCH^3,$$

liquide bouillant à 107° sous 14^mm, et à 83°,75 sous 2,7 à 3^mm. Ce corps a à 17° pour densité 1,020 et pour indice D 1,4154, ce qui lui assigne une réfraction moléculaire 38,57, la théorie voulant 38,87. Vu le mode d'obtention de ce corps, il s'agit d'un composé cis.

Nous avons cherché à passer de ce corps à la diméthyline d'une pentite, et nous y sommes arrivés de la façon suivante :

50^g du corps éthylénique ont été additionnés de 700^g d'eau, de 22^g de chlorate d'argent, et de 0^g,5 d'acide osmique. Le mélange laisse déposer peu à peu du chlorure d'argent. Quand cette précipitation s'arrête on enlève l'acide osmique par épuisement au benzène. Ensuite on concentre le liquide aqueux, et reprend à l'alcool le sirop obtenu. La solution alcoolique est distillée, ce qui permet d'en isoler la diméthyline

$$CH^3OCH^2.CHOH.CHOH.CHOH.CH^2OCH^3,$$

liquide passant à 129-131° sous 0^mm,34. On y a trouvé par analyse carbone 46,83 et hydrogène 8,84 pour 100. Il avait pour densité 1,205 et pour indice D 1,470 à 19°. Cela implique une réfraction moléculaire 41,85, la théorie voulant 42,38.

La structure spatiale n'a pas été déterminée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des 5-chloro, 5-bromo, 5-iodosalicyl-d-glucosides* β. Note de M. **P. Delauney**, présentée par M. M. Delépine

Les conditions de la synthèse biochimique des 5-chloro, 5-bromo, 5-iodosalicyl-*d*-glucosides β ont été données antérieurement [1]. La présente Note a pour but d'indiquer les principales propriétés de ces trois *d*-glucosides.

5-Chlorosalicyl-*d*-glucoside β. — *Solubilité :* dans l'eau, à la température ordinaire, 1 pour 10 ; dans l'acétate d'éthyle anhydre, environ 3 p. 100 à l'ébullition et 0,50 pour 100 à froid. P. F. au bloc Maquenne + 158° (produit anhydre). *Eau de cristallisation :* 0^g,9804 de glucoside cristallisé

(1) *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 990; **185**, 1927, p. 1530; **191**, 1930, p. 57.

dans l'acétate d'éthyle et séché à l'air, maintenus plusieurs jours dans le vide sulfurique, puis deux heures à l'étuve à $+100$-$105°$, ont perdu $0^g,055$, soit 17,98 d'eau pour une molécule de glucoside anhydre (320,5). La formule du corps cristallisé peut donc s'écrire :

$$C^6H^3(CH^2O - C^6H^{11}O^5)_1(OH)_2(Cl)_5 + OH^2 = 338,5.$$

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -42°,05$ ($p = 0^g,6539$; $v = 50^{cm^3}$; $l = 2$; $\alpha = -1°6'$). *Pouvoir réducteur :* $0^g,1307$ de glucoside cristallisé ont réduit la liqueur cupro-potassique comme $0^g,0160$ de glucose. 100^g réduiraient comme $12^g,25$ de glucose.

Hydrolyse par l'acide sulfurique dilué : 20^{cm^3} de solution contenant $1^g,3078$ de glucoside cristallisé et $2^g,5$ d'acide sulfurique pour 100^{cm^3} ont été chauffés au bain-marie bouillant pendant 5 heures 30 minutes. La déviation est passée de $-1°6'$ à $+44'$ ($l = 2$) et il s'est formé $0^g,705$ de glucose pour 100^{cm^3} (Théorie $+43'$ et $0^g,695$).

Hydrolyse par l'émulsine : 20^{cm^3} de solution de glucoside à $1^g,3078$ pour 100^{cm^3} ont été additionnés de $0^g,10$ d'émulsine. La déviation est passée, en 14 jours, de $-1°6'$ à $+42'$ (compte tenu de la déviation lévogyre due à l'émulsine) et il s'est formé $0^g,692$ de sucre réducteur pour 100^{cm^3}.

5-Bromosalicyl-*d*-glucoside β. — *Solubilité :* dans l'eau, à froid, 5 pour 100; dans l'acétate d'éthyle anhydre, environ 2 pour 100 à l'ébullition et 0,20 pour 100 à froid. P. F. : au bloc Maquenne $+165°$ (produit anhydre). *Eau de cristallisation :* $0^g,9654$ de glucoside séché à l'air ont perdu, tant dans le vide sulfurique qu'à $+100$-$105°$, $0^g,0469$, soit 17,73 d'eau pour 1^{mol} de glucoside anhydre (365). Sa formule peut donc s'écrire

$$C^6H^3(CH^2O - C^6H^{11}O^5)_1(OH)_2(Br)_5 + OH^2 = 383.$$

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -39°,21$ ($p = 0^g,5313$; $v = 50^{cm^3}$; $l = 2$; $\alpha = -50'$). *Pouvoir réducteur :* $1^g,0626$ de glucoside ont réduit comme $0^g,123$ de glucose. 100^g réduiraient comme $11^g,57$ de glucose. *Hydrolyse par l'acide sulfurique dilué :* 20^{cm^3} de solution renfermant $1^g,0626$ de glucoside cristallisé et $2^g,5$ d'acide sulfurique pour 100^{cm^3} ont été chauffés deux heures à l'autoclave à $+100$-$105°$. La déviation est passée de $-50'$ à $+32'$ ($l = 2$) et il s'est formé $0^g,510$ de glucose pour 100^{cm^3} (théorie $+33'$ et $0^g,499$). *Hydrolyse par l'émulsine :* 20^{cm^3} de solution glucosidique à 1,0626 pour 100^{cm^3} ont été additionnés de $0^g,10$ d'émulsine. La déviation est

passée, en 10 jours, de $-50'$ à $+30'$ et il s'est formé $0^g,501$ de glucose pour 100^{cm^3}.

5-Iodosalicyl-*d*-glucoside β. — *Solubilité :* dans l'eau à $+16$-$18°$, 1,50 pour 100. P. F. : au bloc Maquenne $+172°$ (produit anhydre).

Eau de cristallisation : $0^g,9973$ du corps cristallisé ont perdu dans le vide, puis à $+110°$, $0^g,0427$, soit 17,64 d'eau pour une molécule de glucoside anhydre (412). Sa formule peut donc s'écrire :

$$C^6H^3(CH^2O - C^6H^{11}O^5)_1(OH)_2(I)_5 + OH^2 = 430.$$

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -36°,71$ ($p = 0^g522$; $v = 50^{cm^3}$; $l = 2$; $\alpha = -46'$).
Pouvoir réducteur : $0^g,1044$ de glucoside ont réduit comme $0^g,0192$ de glucose. 100^g réduiraient comme 18^g43 de glucose.

Hydrolyse par l'acide sulfurique dilué : 20^{cm^3} de solution contenant $1^g,044$ de glucoside cristallisé et $2^g,5$ d'acide sulfurique pour 100^{cm^3} ont été chauffés pendant quatre heures au bain-marie bouillant. La déviation est passée de $-46'$ à $+28'$ ($l = 2$) et il s'est formé $0^g,498$ de produits réducteurs exprimés en glucose pour 100^{cm^3} (Théorie $+27'$ et $0^g,427$).

Hydrolyse par l'émulsine : 20^{cm^3} de solution glucosidique à $1^g,044$ pour 100^{cm^3} ont été additionnés de $0^g,10$ d'émulsine. La déviation est passée, en dix jours, à $+26'$ et il s'est formé $0^g,446$ de produits réducteurs exprimés en glucose pour 100^{cm^3}.

MINÉRALOGIE — *Sur l'hémihydrate de sulfate de calcium et ses produits de déshydratation.* Note de M. **Paul Gaubert.**

On sait que l'hémihydrate de sulfate de calcium ($CaSO^4.0,5H^2O$) peut être obtenu par déshydratation incomplète du gypse (Le Chatelier) et par voie humide (Johnston, Hoppe-Seyler, van't Hoff, etc.). Préparé par ce dernier procédé, il se présente en prismes à 6 faces s'éteignant suivant leur longueur et à allongement optique positif.

D'après Brooke, ces cristaux sont orthorhombiques et probablement hexagonaux suivant R. Grengg, G. Linck et Young, etc. Les cristaux obtenus par déshydratation du gypse possèdent cette dernière symétrie (A. Lacroix, C. Gaudefroy).

A l'occasion d'une étude sur les modifications du faciès des cristaux, j'ai obtenu en évaporant, à la température d'ébullition, une solution de sulfate de calcium dans l'acide azotique, des cristaux hexagonaux très aplatis

suivant la base. Ils m'ont permis de faire quelques observations nouvelles établissant non seulement leur symétrie, mais aussi donnant quelques précisions sur les modifications du sulfate de calcium, transformations polymorphiques qui ont été découvertes par M. A. Lacroix en étudiant la déshydratation du gypse (¹).

A. Les cristaux reposant sur la base du prisme sont souvent complètement éteints entre les nicols croisés et, examinés en lumière convergente, ils montrent les caractères d'un cristal uniaxe positif. Mais parfois la base montre en lumière parallèle une division en trois secteurs, comme s'il s'agissait du groupement de trois cristaux rhombiques associés par les faces $m(110)$. Dans ces secteurs, la croix noire se disloque légèrement et la trace du plan des axes optiques coïncide avec la grande diagonale du losange. Il ne s'agit pas d'une macle, mais bien d'anomalies optiques. En effet, la valeur de l'angle des axes varie d'un secteur à l'autre et se modifie et même s'annule avec le temps ou sous l'influence de légères variations de la température.

La symétrie de l'axe cristallographique du prisme hexagonal est donc ternaire et le cristal est par conséquent rhomboédrique. Cela est confirmé par le fait que sur les faces latérales du prisme se trouvent des stries obliques parallèles à l'intersection de ces dernières avec un rhomboèdre très aplati, rhomboèdre existant fréquemment sur les cristaux allongés.

J'ai trouvé pour la densité de l'hémihydrate (balance de Westphal) 2,735 et pour les indices de réfraction, $\omega = 1,558 \pm 0,003$; $\mathcal{E} = 1,586 \pm 0,003$, nombres assez voisins de ceux obtenus par G. Linck et Yung. Ces constantes sont donc plus élevées que celles du demi-hydrate provenant du gypse ($D = 2,55$; $n_g = 1,57$; $n_p \leqq 1,55$. C. Gaudefroy).

B. Les cristaux aplatis suivant la base, chauffés sur la platine du microscope, ce qui permet de suivre toutes les transformations, montrent les phénomènes suivants. A partir de 130° (²), ils se déshydratent en donnant l'anhydrite soluble de van't Hoff (forme γ), corps qui a la même orientation optique que le semi-hydrate, mais qui est moins réfringent et plus biréfringent que ce dernier (C. Gaudefroy). J'ai obtenu pour la densité et

---

(¹) A. Lacroix, *Comptes rendus*, **126**, 1898, p. 360 et 553, et *Min. de la France*, **4**, 1910, p. 169; C. Gaudefroy, *Bull. Soc. fr. de Min.*, **42**, 1919, p. 286.

(²) Chauffé dans l'huile de vaseline, l'hémihydrate est beaucoup plus stable que dans l'air, il ne perd pas son eau au-dessous de 170° et chauffé rapidement, il peut même passer à la deuxième forme rhombique anhydre (β) vers 200°.

les indices de réfraction de l'anhydride soluble : D = 2,61; $\omega = 1,505$; $\mathcal{E} = 1,548$. Ces constantes peuvent varier légèrement, la substance se contractant avec le temps. La densité est par conséquent plus élevée que celle mesurée sur le produit provenant de la déshydratation du gypse, ce qui est probablement dû à l'état d'agrégation de la substance.

A partir de 170° et même un peu plus bas, il se produit sur les faces hexagonales trois séries de bandes biréfringentes très fines, à contour très net, plus réfringentes que l'anhydride soluble, rigoureusement parallèles aux côtés de l'hexagone. Leur nombre va en augmentant avec le temps et plus rapidement par élévation de la température. Vers 200° il ne reste plus d'anhydride soluble. Parfois la réunion de ces lamelles de même orientation fournit des plages suffisamment étendues pour montrer qu'elles sont perpendiculaires à une bissectrice aiguë positive. Le plan des axes optiques, dont l'angle 2E paraît voisin de 50°, est perpendiculaire à une des faces du prisme hexagonal, par conséquent transversal à la direction d'allongement des lames.

Les faces latérales du prisme montrent des stries profondes, dont la formation est provoquée par celle des lamelles. L'extinction est longitudinale et l'allongement optique des cristaux prismatiques est positif.

Cette deuxième forme anhydre (que je désigne β), orientée sur le cristal primitif paraît être orthorhombique. Ce n'est certainement pas de l'anhydrite (forme α) puisque ses indices de réfraction et sa densité sont plus faibles que ceux de cette dernière. En effet, j'ai trouvé : D 2,85; n_g 1,595 $\pm$ 0,003 et n_p 1,562 $\pm$ 0,003.

Cette forme (β) ne se modifie pas, ou du moins très peu, jusqu'à 550°, mais au rouge ses indices de réfraction correspondent à ceux de l'anhydrite α. L'analyse thermique faite par Mlle Caillère indique une transformation vers 650°. Les lamelles de la forme β transformées en anhydrite sont en apparence restées les mêmes; leur orientation optique n'est pas modifiée, mais elles sont légèrement troubles.

Cette forme paraît être identique à la modification à laquelle M. A. Lacroix a attribué une symétrie probablement triclinique et qui ne se transforme en anhydrite qu'à la température du rouge. Il me semble que les différents aspects sous lesquels la même modification se présente sont dus au milieu dans lequel les cristaux se forment. L'action des cristaux de gypse est beaucoup plus compliquée que celle des cristaux d'hémihydrate, non seulement à cause de leur symétrie, de leurs clivages, mais aussi à cause de leur faible densité par rapport à celle des produits qui en

dérivent. Ce qui complique encore la forme des cristaux, c'est que le gypse peut passer directement à la forme β comme aussi l'hémihydrate.

Il résulte de ce qui précède que l'hémihydrate du sulfate de calcium préparé par voie humide est rhomboédrique ; qu'en se déshydratant il donne les trois formes anhydres obtenues autrefois par M. A. Lacroix par déshydratation du gypse.

PÉTROGRAPHIE. — *Émeris de Grèce et bauxites.* Note de M. **Jacques de Lapparent**, présentée par M. L. Cayeux.

On a dit bien des fois que les émeris du type de ceux qu'on exploite dans l'archipel grec (Naxos) étaient d'anciennes bauxites. Cette opinion, soutenue en France par M. L. de Launay ([1]), en Allemagne par divers auteurs, et particulièrement par Kraemer (*Kleinasiatische Smirgelvorkomnisse*, 1907), fut combattue, dans un article largement documenté, par un géologue grec, M. S. A. Papavasiliou ([2]). L'examen d'une série d'échantillons de roches de la famille des émeris, dont j'ai eu récemment la communication, me permet d'apporter des arguments en faveur de la thèse du rapprochement des émeris et des bauxites.

Les roches dont je veux parler se trouvent à Samos dans le même complexe marmoréen qui contient, d'autre part, à Naxos les émeris. Elles sont schisteuses. Un examen attentif, soit à la loupe, soit au microscope, met en évidence que leur texture est pisolitique.

Les pisolites sont déformés et se présentent comme de petites amandes de tailles diverses. Ils sont essentiellement constitués par un amas de cristaux de diaspore. On reconnaît dans chaque cristal de diaspore les éléments caractéristiques de la poussière réfringente des bauxites, rutile et anatase, qui sont de mêmes dimensions et qui présentent la même densité de répartition que dans les bauxites. On voit dans un échantillon quelconque des pisolites peu ferriques et d'autres qui le sont davantage, certains pisolites montrant des zones plus et moins ferriques.

Les pisolites sont donc essentiellement alumineux. Le ciment qui les unit, où l'on revoit la poussière réfringente, est plus siliceux, étant constitué

([1]) *Traité de Métallogénie*. Paris, 2, 1912, p. 245.

([2]) *Zeits. Deuts. Geolog. Gesellchaft*, 65, 1913.

par un agrégat qui associe principalement le chloritoïde au diaspore : cas semblable à celui de bien des bauxites où les choses sont ainsi faites que les pisolites étant de caractère alumineux, le ciment présente un caractère plus siliceux. Enfin l'on voit aussi par places du rutile en morceaux plus gros que les cristaux de la poussière mais accusant alors les formes extérieures d'un minéral clastique.

Tout s'accorde donc pour inciter à concevoir que les roches en question sont d'anciennes bauxites ; mais évidemment des bauxites métamorphiques. A la vérité le corindon leur manque ou ne s'y voit que rarement ; cependant on trouve, en particulier à Naxos, des émeris typiques, essentiellement faits quant à eux de corindon et qui marquent le passage aux roches à diaspore.

On peut effectivement observer que, dans ces émeris, les cristaux de corindon, assez largement développés, tiennent en inclusion de petits paquets de la poussière à rutile et anatase répartis dans leur masse comme ils eussent été dans plusieurs cristaux contigus de diaspore. En outre la structure pisolitique est parfois elle-même conservée, et l'on voit que la substitution s'est faite de quelques cristaux de corindon à un amas de plus petits cristaux de diaspore. Chose remarquable, d'autre part, l'oxyde de fer de ces émeris, largement développé à l'état de magnétite parmi les autres minéraux, est resté sous sa forme originelle d'oligiste, en tous menus cristaux comme élément de la poussière réfringente ainsi qu'il en est pour de multiples bauxites.

Disons enfin que les raisons qui pourraient faire douter de la légitimité d'identifier l'origine première des émeris et des bauxites sont basées sur certains faits exceptionnels relatifs au gisement ; faits qui, d'après ce que j'en puis actuellement juger, mettent en évidence des singularités semblables à celles que l'on voit dans certains des gisements des bauxites de Provence.

Les émeris de l'Archipel grec et les roches qui s'y rattachent seraient donc bien d'anciennes bauxites sur lesquelles, de toute évidence, des actions métamorphiques puissantes se sont fait sentir et en ont, en bien des cas, oblitéré la structure originelle.

Il n'est certes pas question d'en rapprocher l'âge de celui des bauxites crétacées des mêmes régions dont j'ai dit récemment qu'elles étaient, elles aussi, *à diaspore* [1]. Dans l'état actuel de la science on doit les considérer comme paléozoïques, et peut-être comme cambriennes. S'il en est ainsi ce serait les vestiges des plus vieilles bauxites connues, et celles-ci se seraient

---

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 187.

formées dans un domaine méditerranéen tropical cependant que dans les régions nordiques, là où la mer glaciale vient maintenant baigner les côtes du Varanger, des « tillites », formations glaciaires, se déposaient.

GÉOLOGIE. — *Sur l'allure de l'ensemble Lias-Jurassique et de son substratum triasique aux environs de Méounes et de Garéoult (Var).* Note de M. **Antonin Lanquine**, présentée par M. Charles Jacob.

J'ai mis en évidence (¹) les phénomènes de décollement qui affectent, à des niveaux variés, *au-dessus du Trias*, la bordure occidentale du massif jurassique entre Belgentier et Néoules (Var). Ainsi j'ai été amené à signaler que le Trias de la dépression de Méounes s'enfonçait partout, le long de cette bordure, sous le Rhétien.

Entre Méounes et Néoules, il est intéressant de constater, du point de vue stratigraphique, que le Trias moyen et supérieur est régulièrement surmonté par le Lias inférieur. Au delà de Néoules, la colline qui forme saillie dans la grande plaine alluviale de Garéoult, au Nord immédiat de la Bataillère, montre la même succession sur son bord septentrional. Mais il y a une évidente dysharmonie entre la tectonique du Trias et celle des couches liasiques qui le recouvrent. On sait que les calcaires et marnes du Muschelkalk, en particulier, sont extrêmement plissés, en bancs fréquemment verticaux ou très redressés. J'en ai levé, au 1/10000ᵉ, tous les affleurements entre Méounes, Néoules, La Roquebrussane et l'allure étonnamment froissée de ce terrain y est, une fois de plus, la note dominante.

Quant à l'allure tranquille du Jurassique « en grands plateaux où les couches sont en général presque horizontales » (²), il convient d'apporter quelques correctifs à cette manière de voir, surtout pour la base de la série. Entre la Poulaque, au Nord de Méounes, et l'Est de Néoules, par exemple, si l'on suit les bandes liasiques, les pendages observés, d'abord E, puis ESE, puis SE, puis S, sont souvent très accentués, ce qui indique un relèvement marqué au contact du substratum triasique. Au voisinage de Néoules même, l'examen du flanc nord de la butte cotée 332,1 m'a révélé la présence de quelques bancs très redressés de Lias à silex plongeant nettement au Sud-Est sous l'Hettangien de la colline 359,2. Accident local,

(¹) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 792-794.
(²) Émile Haug, *Comptes rendus*, **153**, 1911, p. 1186-1188.

mais qui confirme l'existence d'imbrications à la base du massif. Au Sud de Néoules, d'ailleurs, une rupture transversale, de direction NW-SE, intéresse les couches plus élevées et amène, en chevauchement momentané, les calcaires marneux bathoniens sur les dolomies néojurassiques. Ce ne sont pas des accidents aigus, comme c'est le cas pour le Trias moyen, mais le Lias et le Jurassique ont participé au mouvement d'ensemble avec un style différent.

Quelle est l'allure du Trias à l'Ouest de Méounes et de la grande plaine de Garéoult? Très fortement plissé entre le bord méridional du massif jurassique d'Agnis-Vigne-Groussière et le Gapeau, le Muschelkalk qui porte quelques témoins synclinaux de Keuper *s'enfonce* au Nord sous une bande de calcaires turoniens formant une petite falaise en haut des pentes raides qui dominent la route de Signes. Nulle part, le contact ne permet de penser qu'il y a recouvrement du Crétacé par le Trias. En plusieurs points même, le plongement du Trias sous les calcaires turoniens est très net, dans la montée au-dessus du cimetière de Méounes par exemple.

Si l'on suit maintenant la bande triasique sur tout le revers oriental du massif en question jusqu'aux abords de la Roquebrussane, on constate un enfoncement constant sous les dolomies et calcaires néojurassiques qui arrivent ici au contact sans interposition des termes inférieurs, Bathonien à Lias. Simple indice d'un décollement et d'un étirement de base plus accentués que sur la bordure du massif de Néoules. Ici, généralement, le Trias plonge vers l'Ouest, comme les dolomies qui viennent au-dessus, mais avec une plus grande inclinaison des couches. En quelques endroits du contact, des paquets broyés jalonnent la surface d'étirement.

Venons au bord septentrional de la bande triasique de Méounes et de Garéoult. Les contacts sont ici souvent masqués par le manteau étendu d'alluvions qui couvre la dépression et les formations de ruissellement qui s'y raccordent et viennent en grande partie des pentes sud du massif de la Loube. Il est possible cependant d'observer la base de ce massif entre la Roquebrussane et l'issue méridionale du vallon du Cendrier. Là encore, le bord triasique supporte le Lias inférieur. Le Keuper et le Rhétien sont très réduits, mais l'Hettangien apparaît, avec un plongement nord assez accentué sous une bande de Lias à silex qui présente quelques étirements locaux. Cette superposition peut être décelée jusqu'aux abords septentrionaux des deux lacs (Grand et Petit Lautiens) retenus par le Muschelkalk au voisinage de Garéoult. La dysharmonie est encore apparente : un Trias très froissé, le tour des lacs le montre, et un ensemble liasique et juras-

sique moins énergiquement plissé mais présentant à la base des réductions par décollement.

Quant à la terminaison sud-orientale de la bande triasique au Sud de Garéoult et de l'Issole et au Sud-Ouest de Rocbaron, elle est en grande partie dissimulée sous les formations quaternaires, mais rien ne permet de penser que les contacts du Lias et du Jurassique qui surmontent le Trias y prennent une allure différente. Au Sud du Pont des Lissières, en effet, la petite butte cotée 322,6 montre un Lias à silex plongeant au Sud-Est sous le Bajocien avec une mince bande d'Hettangien à la base. La dépression se ferme d'ailleurs et je n'ai jamais, malgré bien des recherches, remarqué la présence de la petite ellipse de Trias moyen indiquée par Marcel Bertrand sur la première édition de la Carte géologique de Toulon au 1/80 000e.

Des faits que je viens d'exposer, il résulte qu'il ne saurait être question d'envisager la bande déprimée de Méounes-Garéoult comme une « fenêtre » où l'érosion mettrait à nu une nappe triasique sous une nappe jurassique tranquille. Il s'agit du substratum normal des massifs liasiques et jurassiques qui entourent et dominent la plaine de Méounes, Sud de la Roquebrussane, Garéoult, Néoules. L'ensemble présente des accidents dysharmoniques. Le Trias moyen qui en constitue la base est extrêmement plissé. On sait que ses contacts inférieurs, au Sud et à l'Est de la région en question, montrent des décollements fréquents au-dessus du Permien. La succession liasique et jurassique qui recouvre le Trias est dépourvue de plissements aigus; elle est affectée, généralement vers sa base, d'étirements locaux, voire d'imbrications, dus aux mêmes phénomènes de décollement.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Mesures de la radiation cosmique à l'aide d'un nouveau genre de tube-compteur.* Note [1] de M. **L. Tuwim**, présentée par M. Jean Perrin.

I. *Mesures.* — Nous avons dans une Note précédente [2] donné des résultats préliminaires, obtenus avec un tube-compteur fonctionnant sous quelques dixièmes de millimètre de mercure. Ce compteur était très instable, mais on peut éliminer cette instabilité en couvrant la surface intérieure du tube avec une couche de vernis, sèche, très épaisse ($0^{mm},05$), lisse et collant au métal sur toute son étendue. Avec ce tube-compteur, de

---

[1] Séance du 26 juin 1933.

[2] L. Tuwim, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 950.

rayon intérieur 2^{cm}, de longueur active 12^{cm}, dont l'axe était horizontal, nous avons compté sans difficulté 3600 chocs au total et obtenu les valeurs suivantes pour le nombre N de chocs par centimètre cube et par seconde, réduit à la pression de 760^{mm} de mercure, effet zéro inclus. Chaque valeur est obtenue avec 600 chocs. Les pressions dans l'appareil sont données entre parenthèses :

Air :

Non protégé..................	3,3 ($0^{mm},15$ de mercure)
Derrière 10^{cm} de plomb........	2,4 ($0^{mm},15$ de mercure)

Hydrogène :

Non protégé..............	0,42 (5^{mm} Hg)	0,42 (4^{mm} Hg)
Derrière 10^{cm} de plomb	0,33 (5^{mm} Hg)	0,32 (4^{mm} Hg)

II. *Action des rayons cosmiques sur les éléments chimiques.* — Le rapport des nombres n pour deux gaz différents donne directement le rapport des « sections d'ionisation » des atomes de ces gaz. Si les électrons extranucléaires sont seuls atteints par l'ionisation ordinaire des rayons cosmiques et si l'on admet que tous les électrons interviennent de la même manière dans la « section d'ionisation » [1], alors $(n)_{air} : (n)_{hydrogène} = 7,2$. Si tous les électrons, extérieurs et nucléaires, participaient à l'ionisation, alors on aurait $(n)_{air} : (n)_{hydrogène} = 14,4$. Nos valeurs expérimentales donnent $(n)_{air} : (n)_{hydrogène} = 7,9$ (radiation non filtrée) et 7,4 (radiation filtrée par 10^{cm} de plomb). Les électrons nucléaires, si les charges négatives du noyau existent encore sous cette forme, ne prennent donc pas part à l'ionisation ordinaire des rayons cosmiques même dans les éléments les plus légers. L'action des rayons cosmiques sur la matière consiste donc en deux effets distincts : ionisation (électrons extranucléaires) et absorption (noyaux).

On peut définir un coefficient d'ionisation Δ caractérisant l'ionisation de même que le coefficient d'absorption μ caractérise l'absorption. Le rapport $\Delta : \mu$ donne alors la fréquence relative des deux effets. Avec nos valeurs expérimentales on trouve ainsi que sur 10^8 collisions d'une particule cosmique avec les molécules d'air une seule est nucléaire. Si chaque collision nucléaire devait donner naissance à un choc de Hoffmann, on trouverait un nombre de ces chocs quelques centaines de fois trop grand.

---

[1] Ce n'est là qu'une hypothèse de travail tout à fait élémentaire.

On évite cette difficulté en supposant que : 1° les collisions nucléaires pour les composantes peu pénétrantes de la radiation cosmique produisent des groupes de rayons peu nombreux et de basse énergie; 2° les chocs de Hoffmann seraient des groupes produits seulement par la composante la plus pénétrante. Cette conception est confirmée par les mesures de W. Messerschmidt (¹), qui trouve une augmentation du nombre des chocs de Hoffmann en accroissant l'épaisseur de l'armure de plomb qui entoure son appareil de 10 à 20^{cm}, cela conduit à un très grand pouvoir pénétrant des rayons produisant ces chocs.

III. *Propriétés principales du nouveau tube-compteur.* — Dans le nouveau tube-compteur, le gaz intérieur est tellement raréfié que les rayons cosmiques n'y produisent en général qu'une paire d'ions. Il est remarquable que ces ions déclenchent toujours un choc au moins dans l'hydrogène sous 4 à 5^{mm} de mercure. Ces chocs ont une amplitude constante qui atteint 120 volts pour une tension totale appliquée de 700 à 800 volts. La possibilité de comparer directement l'action des rayons cosmiques sur différents éléments chimiques est la propriété la plus importante du nouveau tube-compteur. Le compteur de Geiger-Müller donne des valeurs indépendantes de la nature et de la pression du gaz. La seconde propriété remarquable du nouveau tube-compteur est qu'il donne comme résultat d'une seule mesure la valeur absolue d'un nombre d'ionisations élémentaires par centimètre cube et par seconde dans les conditions normales de température et de pression. Enfin, l'absence d'effets d'orientation rend les mesures d'intensité, d'absorption et de fluctuations effectuées avec le nouveau tube-compteur, directement comparables à celles obtenues avec une chambre d'ionisation.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur la structure de la thèque chez les Péridinites.* Note de M. **Lefèvre**, présentée par M. L. Mangin.

Dans une récente Communication à la Réunion des Naturalistes du Muséum (²), j'ai décrit un premier genre de Dinoflagellés fossiles, très

---

(¹) *Naturwissenschaften*, **15**, 1933, p. 285.
(²) Séance du 22 juin 1933.

voisin des Péridinium actuels, auquel j'ai attribué le nom de Péridinites [1]. Les diagnoses de neuf espèces (*Peridinites parvulus* nov. sp.; *P. barbadensis* nov. sp.; *P. globosus* nov. sp.; *P. sphæricus* nov. sp.; *P. ovalis* nov. sp.; *P. piriformis* nov. sp.; *P. piriformis* var. *compactus* nov. var. *P. diodon* nov. sp.; *P. perforatus* nov. sp.) ont été publiées dans cette Communication.

La thèque des Péridinites est silicifiée. L'était-elle originellement ou sommes-nous en présence d'un test de substitution. Une série d'observations va nous éclairer sur ce point.

La plupart des coques rencontrées sont incomplètes, mais on peut remarquer deux catégories de lacunes bien distinctes :

a. Chez de nombreux individus, les plaques manquantes sont toujours les mêmes Il y a eu désarticulation de la thèque par les lignes de sutures antapicales et suivant une portion du sillon transversal. La comparaison avec les espèces actuelles nous montre que ces lacunes sont normales. Elles indiquent simplement que les Péridinites se multipliaient au cours de leur vie végétative comme les *Peridinium* actuels et les plaques sont manquantes parce qu'elles se sont séparées de la coque pour libérer des individus au stade *Gymnodinium*.

b. Chez d'autres cellules, il n'y a pas eu désarticulation suivant les lignes de suture, mais bris de la thèque d'une manière absolument quelconque. Les Péridinites ont été brisées par pression comme l'ont du reste été les Diatomées et Radiolaires qui les accompagnent.

c. Chez une troisième catégorie d'individus, les deux systèmes se sont ajoutés et l'on peut observer des coques auxquelles il manque des plaques antapicales par désarticulation et des portions d'épithèque par bris irrégulier mais non par désarticulation. A l'appui de ce qui précède, je ferai remarquer qu'on ne rencontre aucune hypothèque isolée de Péridinites dans cette terre fossile. Elles ont toutes été désarticulées par la multiplication.

Puisque chez les Péridinites, comme chez les Péridinium actuels, les sutures constituaient primitivement des lignes de moindre résistance de la thèque et que par la suite cette propriété a disparu, il faut que la rigidité

---

(1) L'étude des Péridinites a été commencée sur une préparation de terre fossile de Springfield (Barbades) appartenant à la collection Petit, au laboratoire de Cryptogamie du Muséum. Elle a du être continuée sur des dépôts lavés provenant également des Barbades et choisis dans la collection Bourgogne (même laboratoire).

des sutures soit devenue égale à celle des plaques, ce qui s'explique uniquement par une minéralisation de l'ensemble.

Si la thèque des Péridinites avait été primitivement silicifiée, il deviendrait extrêmement difficile d'expliquer leur absence dans la presque totalité des dépôts à Diatomées et Radiolaires connus.

La thèque des Péridinites est très épaisse, beaucoup moins délicate que les valves de nombreuses Diatomées. Comment expliquer alors la conservation des Diatomées et la disparition générale des Péridinites.

Je conclus donc à une fossilation des Péridinites par substitution d'un test siliceux à un test primitif probablement cellulosique. Comment cette silicification a-t-elle eu lieu? Je n'en ai aucune idée. Il est évident que des circonstances absolument spéciales ont favorisé la substitution qui a dû se faire très rapidement, avant que les test cellulosiques aient été corrodés et dissous. Le cas n'est pas isolé. La Paléobotanique nous fournit de nombreux exemples, ni plus, ni moins aberrants, de silicification de plantes délicates.

Enfin, je terminerai en signalant un fait extrêmement curieux : les tabulations des neuf espèces découvertes dans ce dépôt, espèces parfois très éloignées par leurs dimensions, leur forme et leur augmentation, sont identiques et définies par le schéma : Epithèque, $7p + 4a + 3m$; hypothèque, $5p' + 2a'$ (1).

Ceci me conduit à supposer qu'à l'origine le nombre des schémas tabulaires différents était extrêment réduit, qu'ils ont évolué oar la suite pour donner les nombreuses tabulations des Péridiniums actuels, mais que cette évolution continue de nos jours, au moins chez certaines espèces, comme le prouvent les nombreuses variations (collineatum, travectum, simplex, complexum) que Lindemann et moi-même avons observés chez les Dinoflagellés.

BOTANIQUE. — *Sur la végétation des Algues marines de la région sud des côtes du Portugal.* Note de M. **Robert Lami**, présentée par M. Louis Mangin.

A l'automne dernier, nous avons pu étudier sur place la flore algale, encore peu connue, de la côte sud du Portugal, entre les falaises calcaires du Cap Saint-Vincent et la lagune de Faro. Cette côte constitue le nord du

(1) Notation adoptée dans mon travail d'ensemble : Monographie des espèces d'eau douce du genre *Peridinium*; *Thèse de Doctorat* de l'Université de Paris, Caen 1932.

golfe de Gibraltar dont les caractères océanographiques diffèrent du reste des côtes portugaises.

Sur toute cette côte, la végétation marine est rare, clairsemée ou manque aux niveaux supérieurs. La végétation d'aspect armoricain du nord du Portugal n'existe plus. Ses éléments nordiques de grande taille, les *Laminaria Cloustonii*, *flexicaulis*, *saccharina*, les *Pelvetia*, les *Himanthalia*, les *Ascophyllum*, les *Fucus serratus* ont disparu. Les *Fucus vesiculosus* et *platycarpus* se réfugient sur les ouvrages d'art des ports et sur les pierrailles des lagunes et des estuaires. Les niveaux élevés ne portent que des algues perforantes ou gazonnantes et, seuls, les niveaux inférieurs et les cuvettes présentent des algues d'une certaine taille, *Cystoseira*, *Sargàssum*, *Sacchorhiza* et *Codium*.

Au cap Saint-Vincent, la base des hautes falaises plongeant verticalement présente successivement une zone carriée par des Lithophytes au-dessus du niveau moyen de la mer, puis, vers ce niveau une zone d'algues calcaires, Corallines gazonnantes et Mélobésiées ; plus bas, la roche porte un gazon de petites Floridées avec, çà et là, quelques touffes de *Cystoseira ericoides* et, au-dessous des basses mers de vive eau, quelques *Sacchorhiza*. Dans les anses, où la pente est plus douce, la succession est la suivante : petites Entéromorphes, Floridées gazonnantes, Ulves rigides et Corallines ; *Codium elongatum*, *Cystoseira* et *Sargassum vulgare; Sacchorhiza* et *Ulva cribosa*.

Sur les flancs de la pointe de Sagrès, la succession est analogue ; dans des cuvettes ombreuses remontent quelques *Phyllaria purpurascens* et *Spatoglossum Solierii*.

A Lagos, les déchiquetures de la côte orientée Nord-Sud en diminuent l'éclairement et l'insolation, par suite on observe que les gazons de Floridées remontent plus haut qu'à Sagrès et au cap Saint-Vincent. Outre ces Floridées, des *Codium difforme,* des *Valonia utricularis* et des formes non épiphytes de *Mesophyllum lichenoides* couvrent partiellement les pans de roches ombreuses. Dans les cuvettes nombreuses, les Sargasses et les Cystoseires remontent aussi haut que les algues gazonnantes. Plus haut, la nature de la roche qui se délite ou s'éboule ne permet pas aux Lithophytes de constituer une zone carriée aussi nette qu'au cap Saint-Vincent. Vers le même niveau, les *Rivularia* abondent parmi les *Lichina pygmea*. Dans les grottes, les parois atteintes par la mer sont couvertes par des *Gelidium*, au-dessus d'eux, les *Rhodocorton Rothii* veloutent la roche.

Il est à noter, que malgré des recherches attentives sur cette côte rocheuse, il ne nous a pas été possible de récolter *Laminaria pallida* var. *iberica* que nous avons observé plus au Nord et qui existe à Tanger.

La lagune de Faro appartenant entièrement, sauf les ouvrages d'art, au faciès sableux ou vaseux, présente un caractère tout différent. De vastes surfaces émergeant à basse mer portent une végétation de Salsolacées et de *Spartina stricta* entre lesquelles sont les Algues habituelles d'un tel milieu : *Bostrichia*, *Lola* et *Enteromorphes*. Les surfaces vaseuses découvertes portent un feutrage de *Microcoleus chtonoplastes* ou un tapis de *Fucus lutarius* dont des touffes isolées s'égarent parmi les *Spartina* et sur les herbiers de *Zostera nana*. Ces *Fucus lutarius*, non fructifiés, présentent trois formes : sans vésicules, avec vésicules latérales, avec vésicules exclusivement axillaires. Dans la partie n'asséchant pas des canaux, existent d'importantes prairies de *Caulerpa prolifera*, station la plus septentrionale de cette espèce; une forme géante de *Codium elongatum* long de 2 à 3 mètres s'y rencontre également. Sur les pierrailles de la rive sont quelques *Fucus vesiculosus*, sur les enrochements du goulet existent deux curieuses formes de *Fucus* dont l'une peut être rapportée à *F. axillaris* et l'autre, étroite et spiralée, semble un *F. lutarius* fixé. Sur le cordon littoral, en épaves, se rencontraient des *Sacchorhiza bulbosa* et des *Phyllaria purpurascens* de grande taille ($1^{m},75$) provenant de fonds rocheux voisins non portés sur la carte.

Parmi les facteurs écologiques qui donnent à la végétation algale de cette côte orientée au Midi son caractère décrit plus haut, le principal nous semble être l'intense radiation solaire ; la luminosité trop forte ne permet pas aux espèces nordiques de subsister et l'intensité des radiations calorifiques dessèche si rapidement les régions émergeant fréquemment à basse mer, que bien des algues ne peuvent supporter un tel asséchement. Les espèces gazonnantes résistent le mieux à cette dernière action grâce à l'eau qu'elles retiennent. La salinité assez élevée et la température nous paraissent être de moindre importance.

BOTANIQUE. — *Cultures de méristèmes de racines de* Zea Mays. Note de M. R. **Gautheret**, présentée par M. Molliard.

La culture de méristèmes radiculaires a déjà fait l'objet d'études de Kotte, Chambers, Scheitterer et White. Nous exposons ici les résultats des recherches que nous avons poursuivies sur la culture de méristèmes isolés de racines de *Zea Mays* (variété Dent de Cheval) et dont quelques-uns sont entièrement nouveaux.

Nos expériences, faites dans des conditions aseptiques, ont été réalisées sur liquide de Knop dilué de moitié, additionné de 2 pour 100 de glucose,

gélosé ou non, et auquel nous avons parfois ajouté du chlorhydrate de cystéine. Les cultures ont été faites en boîtes de Petri ou en chambres humides de forme particulière. Ces dernières étaient constituées par une lame porte-objet sur laquelle étaient collés un anneau, et au centre de celui-ci un disque de verre de diamètre inférieur. L'épaisseur du disque était plus faible que celle de l'anneau : après avoir versé quelques gouttes de milieu nutritif sur le disque, nous déposions le méristème à cultiver et nous recouvrions d'une lamelle ronde reposant sur le bord de l'anneau; cette lamelle était lutée. Le principal avantage de cette chambre humide résidait dans le fait qu'en employant des disques d'épaisseurs différentes, il était possible de construire des cellules contenant des quantités de milieu nutritif variées.

Les méristèmes furent isolés au moyen d'un couteau spécial, constitué par une pince à pression continue tenant un fragment de lame de rasoir mécanique. Nous avons utilisé des pointes de racines, et des méristèmes privés de coiffe et d'initiales, la transparence de la coiffe permettant de distinguer la région des initiales et d'isoler ainsi des méristèmes privés de leurs initiales. Les pointes ayant une longueur primitive de 0,5 à 1^{mm} se sont développées en racines susceptibles de produire de nombreuses racines secondaires. La longueur primitive du fragment peut être multipliée par 50 dans un milieu glucosé, et par 150 dans le même milieu additionné de chlorhydrate de cystéine. Il se forme une sorte de cicatrisation au niveau de la section, par suite du recourbement des cellules périphériques. Les pointes radiculaires ainsi cultivées se différencient, et leur anatomie est celle d'une racine normale de *Zea Mays*. La durée de croissance peut aller jusqu'à trois mois.

Nous avons fait des cultures en isolant de nouveau la pointe au fur et à mesure de son développement en racine. Au cours de ces cultures successives, nous avons obtenu des racines de plus en plus minces : le diamètre pouvait être réduit au tiers de sa valeur primitive, et cette diminution était due surtout à la réduction du nombre des éléments cellulaires. La croissance a pu être ainsi maintenue pendant 2 mois et demi et la pointe a manifesté une croissance après huit sections successives.

Les fragments de méristèmes de dimensions suffisamment réduites ont fourni une croissance plus faible et leurs tissus n'ont pas présenté la différenciation habituelle. Les tissus ont montré une tendance à se désorganiser; les cellules se sont arrondies et quelques-unes presque isodiamétriques se sont lignifiées. Nous avons même observé une désorganisation totale. Le méristème se transforme alors en un tissu lâche dont les cellules sont presque

isolées les unes des autres. Dans l'amas de cellules ainsi constitué, sans forme définie, il est possible de distinguer des cellules de coiffe et des cellules de parenchyme, ces dernières étant deux à trois fois plus allongées que les premières; on trouve aussi des cellules géantes à contour parfois profondément lobé qui semblent provenir des grandes cellules du plérome.

Les cultures de méristèmes sans initiales nous ont donné des résultats notablement différents. Lorsqu'on enlève les initiales au moyen d'une section passant peu en arrière de ces cellules (0,05 à $0^{mm},10$), on observe fréquemment la régénération de la coiffe et de la structure normale de l'extrémité du point végétatif. Cette régénération se fait essentiellement aux dépens des tissus du cylindre central. Après cette régénération, tout se passe comme si l'on avait cultivé une pointe de racine. Toutefois, la croissance des méristèmes ayant régénéré leur coiffe est plus faible que celle des pointes de racine avec leurs initiales. Lorsque la section passe très en arrière des initiales, on n'obtient pas de régénération. La croissance de tels méristèmes se fait alors par accroissement et division des cellules, mais les mitoses sont peu nombreuses et la croissance cesse lorsque le fragment a sa longueur primitive multipliée par 20 environ. Des vaisseaux se différencient, et l'anatomie de ces méristèmes, une fois leur croissance achevée, est celle d'une racine normale. De nombreuses radicelles se forment sur le méristème privé d'initiales. Si l'on tient compte du fait que toutes les cellules d'un méristème normal issues des cellules initiales se divisent pendant quelque temps et se différencient, on admettra sans peine que l'évolution des méristèmes isolés et privés de leurs initiales est comparable à celle de la même portion du méristème d'une racine entière au cours de sa croissance. Les initiales ne paraissent donc pas avoir d'influence essentielle sur le développement des méristèmes, et les cellules du méristème sont susceptibles de se transformer en coiffe et de régresser à l'état d'initiales.

Nos expériences prouvent donc : 1° que les méristèmes isolés de racines de *Zea Mays* sont susceptibles de se développer considérablement, quand on les cultive dans des milieux divers et de se transformer, selon l'endroit où a été faite la section, soit en racines, soit en tissu indifférencié ; 2° que les méristèmes privés d'initiales, susceptibles de régénérer leur coiffe et leurs initiales.

CYTOLOGIE GÉNÉRALE. — *La réaction nucléale de Feulgen chez quelques végétaux inférieurs.* Note de Mlle **H. F. M. Petter**, présentée par M. F. Mesnil.

Les résultats obtenus par la réaction nucléale de Feulgen ont montré que celle-ci est le plus souvent positive. C'est ainsi qu'on a pu, au moyen de cette réaction, mettre en évidence l'acide thymonucléique dans le noyau de divers végétaux supérieurs, ainsi que dans des Mousses, Champignons (Levures), Myxomycètes, Lichens et Algues (Neumann, Milovidov, Pietschmann et Rippel). Chez les Cyanophycées, Poljansky et Petruschewsky, puis Neumann ont montré que cette substance est localisée dans le corps central, ce qui confirme l'opinion qui considère ce dernier comme correspondant au noyau de ces Algues. Chez des Bactéries, on a trouvé que l'acide thymonucléique est diffus dans le protoplasme et se condense dans l'ébauche de la spore chez des Bactéries endosporées (Kuzela, Stapp et Bortels, Pietschmann et Rippel) ou que cette substance se trouve dans la cellule sous forme de granules et bâtonnets (da Cunha et Muniz, Thomas). Cependant, on a signalé quelques cas où le noyau ne présente pas la réaction de Feulgen; c'est le cas, notamment, des noyaux de l'épiderme des feuilles de divers Bégonias et d'autres plantes (Boas et Bieckele).

Le but de nos recherches a été de préciser les résultats de la méthode de Feulgen sur les végétaux inférieurs. Notre matériel a été fixé soit par l'alcool, soit par le sublimé, soit par le liquide de Lenhossèk, soit enfin par la flamme. L'hydrolyse a duré de quatre à dix minutes et la coloration une demi-heure à vingt-quatre heures. Les objets sont restés, avant la réaction, pendant 48 heures dans l'alcool à 95 pour 100. Enfin nous nous sommes assurés que les préparations non hydrolysées restaient incolores ou ne donnaient qu'une coloration faible de la cellule tout entière. Nous avons commencé par essayer la méthode sur des cellules de végétaux supérieurs (cellules épidermiques des écailles de bulbe d'*Allium Cepa*) et ce n'est qu'après avoir réussi à déceler la présence d'acide thymonucléique dans le noyau de ces cellules que nous avons appliqué la méthode sur le cas plus difficile des végétaux inférieurs.

Parmi les Champignons, nous avons étudié d'abord l'*Odium lactis*, l'*Endomyces fibuliger* et un *Saprolegnia* isolé d'un Poisson et cultivé à l'état de pureté. Partout, nous avons obtenu une réaction élective de Feulgen sur le

noyau de ces Champignons et l'*Endomyces fibuliger*, qui ne renferme qu'un seul noyau par cellule, nous a permis de nous assurer que le corps qui présentait cette réaction correspondait bien au noyau. La coloration du noyau de ces Champignons s'est montrée toujours assez faible. Nous avons également obtenu la réaction de Feulgen sur le noyau de diverses levures : *Saccharomyces Pastorianus* et *Saccharomycodes Ludwigii*, *Schizosaccharomyces octosporus*, *Nematospora Coryli*.

Dans les Algues, la réaction de Feulgen s'est montrée positive dans les Diatomées, les Euglènes et le *Pleurococcus viridis*, mais toujours négative dans les Spirogyres et les Zygnemas. Elle nous a donné dans des Cyanoplycées (entre autres, *Phormidium subfuscum* et *autumnale*) une superbe réaction dans le corps central qui se montrait formé de filaments parallèles et plus ou moins anastomosés : elle a révélé aussi les stades de division de ce corps central. Ce fait confirme donc les résultats de Poljansky et Petruschevsky et semble apporter la preuve à l'opinion, soutenue par Guilliermond, que le corps central correspond bien à un noyau.

Parmi les Bactéries, nous avons étudié une Sarcine géante que nous avons isolée de Harengs salés et à laquelle nous avons donné le nom de *Sarcina gigantea*. Cet organisme, que nous considérons provisoirement comme une Bactérie, avait déjà été l'objet d'une étude cytologique de notre part et nous avions montré l'existence, chez elle, d'un corps qui présentait tous les caractères d'un noyau. La réaction de Feulgen nous a donné, d'une manière extrêmement nette, la coloration, dans chaque cellule, du corps que nous avons rapporté à un noyau, ce qui confirme entièrement notre interprétation et paraît démontrer que ce corps est bien un noyau.

Dans le *Bacillus megatherium* et le *Bacillus mycoïdes*, la réaction de Feulgen nous a donné une coloration faible du protoplasme, quoique cependant très nette lorsqu'on la compare avec les cellules des préparations témoins non soumises à l'hydrolyse. Dans les cellules un peu plus âgées, le protoplasme prend un aspect alvéolaire dû à l'accumulation de globules lipoïdiques et, au moment de la sporulation, on constate une localisation très nette de la réaction dans l'ébauche de la spore. Dans le *Bacterium Malvacearum* où Stoughton a décrit récemment un noyau, nous n'avons constaté aucune localisation de la réaction dans le corps considéré par cet auteur comme un noyau, mais une coloration diffuse du protoplasme comme dans les deux Bacilles précédents. Les Beggiatoas montrent également une coloration diffuse, faible du protoplasme.

Un fait intéressant, déjà signalé pour les Protozoaires par Reichenow, est

que les corpuscules métachromatiques (grains de volutine) se colorent dans les préparations témoins, c'est-à-dire celles traitées par la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux (réactif de Schiff) sans hydrolyse préalable. Nous avons obtenu notamment de très bonnes colorations des corpuscules métachromatiques chez les Levures, les Diatomées, les Cyanophycées et dans *Sarcina gigantea*.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les colorations vitales chez les Algues.* Note de M. M. Chadefaud, présentée par M. L. Mangin.

I. On sait que, dans les cellules des Algues, le rouge neutre et le bleu de crésyle colorent deux sortes de formations : le vacuome, formation constante, et des corpuscules généralement tanifères, qui ne se rencontrent que dans certains groupes (physodes des Phéophycées et des Tribonémacées, vésicules tanifères de certaines Zygnémacées, corpuscules dits mucifères de certains Eugléniens et de divers Flagellates).

II. En règle générale, le vacuome des Algues est métachromatique vis-à-vis du bleu de crésyle, qui le colore en violet pourpre. L'étude des solutions de bleu de crésyle en milieu colloïdal (eau savonneuse) suggère l'interprétation suivante de ce fait : le colorant est adsorbé par les constituants colloïdaux du suc vacuolaire, et le pH de celui-ci est de l'ordre de 8. S'il était moindre, la coloration serait bleue, s'il était plus élevé, elle passerait au bleu vert.

La notion de colloïdes vacuolaires est aujourd'hui classique. Celle de l'alcalinité du suc vacuolaire demeure discutée. On peut l'étayer à l'aide des faits suivants :

a. Le vacuome perd sa métachromasie quand il se charge de tanoïdes acides (Spirogyres, certains Œdogones). Les corpuscules tanifères (physodes ou autres) ne sont pas métachromatiques, mais ceux des Phéophycées le deviennent quand ils perdent leur charge de tanoïdes.

b. Au cours de l'asphyxie des cellules, l'acidification qui en résulte fait disparaître la métachromasie (observations sur *Hormidium* et *Œdogonium*).

III. On sait que les colorations vitales deviennent impossibles en milieu acide. Le minimum d'alcalinité nécessaire varie selon les espèces. Il est plus élevé pour les *Cosmarium* que pour les *Closterium*, par exemple. On montre aisément que le milieu acide ne lèse pas les cellules de façon irréversible, et qu'il agit en empêchant la pénétration du colorant dans les

cellules. En portant en milieu acide des cellules colorées, on constate en outre que l'acide ne pénètre pas dans le vacuome, dont la couleur demeure inchangée. On en conclut que l'acidité doit agir sur la surface extérieure du cytoplasme, formée de colloïdes amphotères, et supprimer la perméabilité cytoplasmique en modifiant l'état électrique de cette surface. Le point isoélectrique des colloïdes cytoplasmiques doit jouer ici un rôle important, et les différences entre les diverses espèces doivent être liées à celles de point isoélectrique.

IV. L'étude des Algues contenant à la fois un vacuome alcalin et des corpuscules (physodes ou autres) plus acides (Zygnémacées, Euglènes, etc.) permet de pousser plus loin cette analyse. On constate que le minimum de pH nécessaire est plus bas pour les corpuscules acides que pour le vacuome. Le pH interne joue donc un rôle aussi important que le pH externe, et les colorations vitales ne sont possibles que si la différence entre les deux est inférieure à une certaine limite.

D'autre part, les algues colorées vitalement étant transportées dans l'eau pure, leurs éléments se décolorent d'autant plus facilement qu'ils sont plus alcalins, et que l'eau est plus acide. La sortie du colorant est donc soumise aux mêmes règles que son entrée. Les colorants vitaux, qui sont des cations (colorants basiques) ne peuvent traverser le cytoplasme, à partir d'une certaine différence de pH, pour aller d'un milieu acide dans un milieu alcalin. Pour la même raison, chez les Phéophycées, les vacuoles alcalines peuvent se décolorer au profit des physodes acides.

Ce n'est donc pas seulement l'état électrique de la surface externe du cytoplasme qui intervient, mais aussi celui de la surface interne, autrement dit, la polarisation électrique de la membrane formée par le cytoplasme.

V. Ainsi, la pénétration des colorants vitaux dans les cellules dépend au moins de trois choses : *a*. Existence, dans les cellules, d'éléments colloïdaux ayant une affinité pour ces colorants; *b*. Solubilité de ces colorants dans le cytoplasme (on sait que les colorants vitaux sont lipo-solubles; la théorie d'Overton peut trouver ici son application); *c*. Polarisation électrique convenable du cytoplasme (on retrouve ici les idées de P. Girard et de ses élèves).

Pour que la coloration vitale se manifeste, une autre condition est nécessaire : le colorant ne doit pas être réduit. Or, dans les vacuoles, des Algues, et malgré la fonction chlorophyllienne, le rH peut devenir, au cours de l'asphyxie, assez bas pour que le bleu de crésyle (mais non le rouge neutre) soit réduit. C'est ce que j'ai observé chez diverses Phéophycées (*Desmarestia*,

Laminaria) et chez les Algues vertes du *G. Hormidium :* entre lame et lamelle, au cours des observations, le vacuome se décolore; la coloration réapparaît dès qu'on fait entrer de l'air; elle ne disparaît pas si l'algue est montée dans de l'eau additionnée d'un peu d'eau oxygénée; elle peut se produire à l'obscurité comme à la lumière.

ZOOLOGIE. — *Abondance du* Branchiostoma lanceolatum *Pallas dans le canal de Suez.* Note de M. **A. Gruvel**, présentée par M. L. Mangin.

On sait que l'ensemble du canal de Suez se compose d'une partie principale, relativement étroite (100^m en moyenne de largeur) formant le canal proprement dit et de deux formations lagunaires, l'une restreinte (lac Timsah) et l'autre, beaucoup plus développée (Grand lac Amer).

Au point de vue faunistique, le canal proprement dit est beaucoup moins riche, dans son ensemble, que les lacs, ou, tout au moins, que la partie périphérique de ces formations, car leur partie centrale, formée en général de vase noire et de nombreuses coquilles mortes, est une zone presque azoïque. Très rares, en effet, sont les espèces qui vivent sur ces fonds.

Dans le canal, toute la partie centrale fréquemment draguée et sillonnée, à tout moment, par des embarcations plus ou moins rapides et de tout tonnage, est également très pauvre en espèces; celles-ci, en tout cas, ne font que passer et ne stabulent pas.

Il en est différemment des parties latérales du canal, entre la zone creusée et le perré, maçonné de diverses façons. Il y a là, en général, une partie d'une profondeur allant de 1^m,50 à 6^m en moyenne, où le fond est rarement modifié et où, par conséquent, les espèces peuvent se fixer et stabuler sur une largeur variable, mais qui, du côté Afrique surtout, peut atteindre, à certains endroits, une dizaine de mètres au minimum.

Dans ces parties latérales et inexploitées du Canal, les fonds sont très variables suivant les régions. En général, ils sont constitués par du sable plus ou moins vaseux avec, en certains points, des mélanges de tuf argileux et, même, de calcaire.

Nous avons rencontré là beaucoup de Mollusques vivants, des Ascidies simples ou composées nombreuses, beaucoup de Vers et un assez grand nombre de Crustacés divers. Mais ce qui nous a le plus frappé, au milieu

de toute cette faune variée, c'est la présence, en quantité vraiment extraordinaire, d'un Brachiostome, qu'après examen au laboratoire, nous avons reconnu être le *Branchiostoma* (*Amphioxus*) *lanceolatum* Pallas, forme qui, à notre connaissance, n'avait encore jamais été signalée dans le canal de Suez où elle se rencontre, cependant, en abondance.

Cette espèce existe dans l'océan Indien et la Méditerranée; il n'est donc pas étonnant qu'on la trouve dans le canal de Suez; mais elle n'a jamais encore été signalée dans la mer Rouge.

Au cours de notre dernier voyage d'études, nous avons étudié, plus spécialement, le canal, du kilomètre 50 au lac Simsah, ce lac lui-même et le canal entre ce lac et le Grand lac Amer.

C'est surtout entre les kilomètres 50 et 60 et, plus spécialement, aux kilomètres 49 et 50 que nous avons rencontré le plus grand nombre de ces animaux, de tous âges et, par conséquent, de toutes tailles, dans le sable vaso-argileux et, même, dans la vase gypseuse des environs de la carrière de Ballah, ce qui prouve la rusticité et la vitalité de ces animaux. Leur abondance diminue vers le lac Timsah, dans lequel nous n'avons pas rencontré un seul *Amphioxus*. Il reparaît, mais en faible quantité, entre le lac Timsah et le Grand lac Amer, où nos recherches de l'an dernier ne l'ont pas décelé. Il est probable qu'il se retrouve à nouveau après le lac, vers Suez, mais c'est une simple hypothèse que nos études de l'année prochaine nous permettront de vérifier.

En tout cas, étant donnée son abondance dans la partie du canal voisine de la Méditerranée, il ne semble pas douteux que l'*Amphioxus* ait pénétré dans le canal par Port-Saïd. Il a trouvé là, vraisemblablement, des conditions biologiques favorables, puisqu'il s'y est développé d'une façon tout à fait remarquable.

Nous espérons pouvoir dire, après notre campagne prochaine, s'il traverse le canal de bout en bout comme il est à présumer.

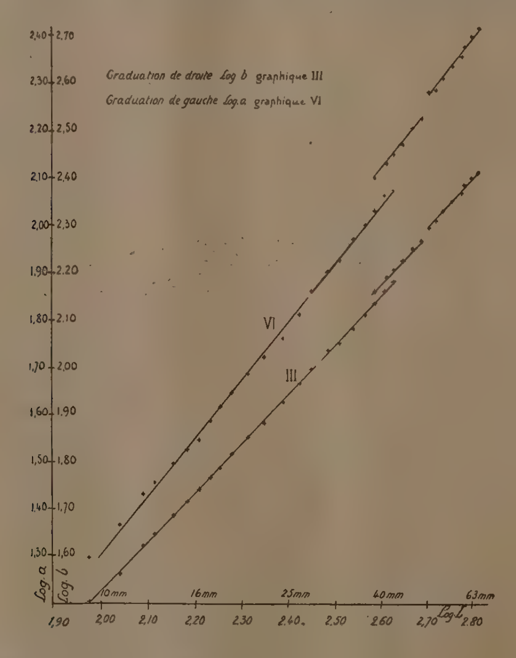
ZOOLOGIE. — *Sur la croissance de l'abdomen chez les Brachyoures. Cas de* Portunus puber. Note de M. **Pierre Drach**, présentée par M. M. Caullery.

La croissance de l'abdomen se présente chez les Brachyoures avec des caractères très différents dans les deux sexes. Chez les mâles, il reste approximativement semblable à lui-même au cours des mues successives;

chez les femelles, au contraire, il subit des modifications importantes dans les proportions relatives de ses divers segments, en sorte que sa forme générale triangulaire chez les individus les plus jeunes devient arrondie chez les individus âgés. C'est l'étude quantitative de ces changements de forme que nous nous sommes proposée. Cette Note précise les résultats relatifs à l'espèce *Portunus puber* Linné.

Les courbes ci-dessous représentent en coordonnées logarithmiques les variations de la largeur maxima des segments III et VI en fonction de la largeur L de la carapace céphalothoracique, mesurée entre les épines postérieures. Chaque point représente une classe comportant de 5 à 30 individus (360 individus mesurés en tout).

Avant de reporter sur le graphique les points figuratifs des classes, nous



avons reporté les points individuels. Ces points se groupent suivant trois segments de droite parallèles, le second chevauchant légèrement le premier ; la croissance de l'abdomen obéit bien à une loi exponentielle de la forme $y = bx^k$ comme l'a montré Jul. Huxley chez *Carcinus mænas* (ici $k = 1,04$ pour le troisième segment et $k = 1,24$ pour le sixième segment) ; mais cette loi ne peut s'appliquer qu'à des périodes limitées de la vie individuelle, et

non à toute sa durée ; le passage d'un segment de droite au suivant représente une mue, au cours de laquelle la croissance ne se fait plus suivant la loi de dysharmonie exponentielle ; l'accroissement de l'abdomen et le changement de ses proportions relatives, au cours de cette mue, sont beaucoup plus marqués qu'au cours des mues précédentes.

L'existence d'un chevauchement, pour la première de ces discontinuités, signifie que, dans la zone correspondante (individus ayant de 38 à 44^{mm} de largeur), il y a, pour une taille donnée du céphalothorax, deux dimensions possibles de l'abdomen. La constatation de cette bimodalité exige que, dans cette zone, on établisse deux moyennes par classe, une pour les femelles à petit abdomen, une autre pour les femelles à grand abdomen. Ces discontinuités sont de même nature que celles beaucoup plus marquées, découvertes pour la première fois par G. Teissier dans la croissance de *Macropodia rostrata* (abdomen des femelles et pinces des mâles). Les deux discontinuités que nous avons mises en évidence correspondent donc à deux mues singulières, qui permettent de diviser en trois cycles la vie post-larvaire de *Portunus puber*. La première se place dans une zone de tailles à partir de laquelle la femelle acquiert la maturité génitale ; la seconde correspond à la mue immédiatement suivante et l'examen des tailles atteintes par les grandes femelles montre que cette mue post-génitale est la dernière. La première est quantitativement la plus importante, mais surtout, cette mue n'est autre que la mue de puberté que Ch. Pérez a découverte en se basant sur l'étude des connexions de l'abdomen et du plastron céphalothoracique : l'abdomen maintenu accolé contre la face ventrale de ce dernier par un appareil d'accrochage spécialisé est *décroché* après cette mue, ce qui permet à la femelle d'être fécondée. La preuve certaine que notre première zone de discontinuité coïncide avec la mue de Ch. Pérez résulte de la constatation suivante : dans cette zone seulement (L. de 38 à 44^{mm}) on trouve indifféremment des individus à abdomen « accroché » et à abdomen « décroché », et le classement des femelles, fait d'après ce caractère, coïncide rigoureusement avec celui fait d'après la taille faible ou forte de l'abdomen.

D'autres changements morphologiques viennent encore accentuer le caractère très spécial de cette mue. Ce sont : 1° l'apparition d'une frange de poils très touffus sur les bords de l'abdomen ; 2° le développement de soies beaucoup plus nombreuses sur les pléopodes ; 3° la décalcification des lignes articulaires des segments abdominaux, fortement calcifiés dans les stades plus jeunes chez *Portunus puber*.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le facteur léthal des Souris brachyures.* Note de M. **Boris Ephrussi**, présentée par M. Maurice Caullery.

On connaît chez la Souris trois mutations dont la forme homozygote est non viable ou *léthale*, l'effet récessif de léthalité étant associé à un effet dominant affectant visiblement l'aspect des animaux et sans qu'on puisse dire s'il s'agit dans ces cas de deux actions d'un même gène ou de deux gènes différents (pour la léthalité et la couleur, par exemple). Ces trois mutations sont : la Souris jaune, la Souris blanche à yeux noirs et la Souris brachyure ou anoure.

En ce qui concerne les causes et modes de la léthalité, on sait seulement que la forme homozygote de la Souris blanche à yeux noirs meurt d'anémie (Aberle) et que les embryons homozygotes de la Souris jaune meurent avant l'implantation dans l'utérus (Kirkham, Ibsen et Sleigleder, Dunn). Pour ce qui est de la Souris brachyure, on sait seulement que la mort intervient chez l'embryon à la fin du 10e jour après la fécondation (Chesley) (1). Quant aux causes plus profondes de la constitution des anomalies caractérisant les individus homozygotes, on n'en sait exactement rien.

Ce problème peut être attaqué de différentes manières; celle que nous avons choisie devait répondre à plusieurs questions préliminaires : quel est le niveau d'organisation auquel se manifeste l'action d'un gène léthal? Est-ce le niveau cellulaire, tissulaire, ou un niveau plus élevé encore, celui des corrélations par conséquent? Il s'agit donc, avant tout, de savoir si le gène léthal, présent, grâce aux mitoses supposées équationnelles de l'œuf fécondé, dans *toutes* les cellules, d'un organisme, se manifeste aussi dans toutes ces cellules où, au contraire, comme tant d'autres facteurs, au niveau de quelques cellules particulières seulement.

L'idée qui nous a conduit dans ce travail était que l'on devait pouvoir déterminer les potentialités des différentes cellules d'un embryon léthal, vouées à la mort lorsqu'elles font partie de l'embryon, en les explantant *in vitro*. Nous avons choisi comme matériel expérimental la Souris brachyure (2), parce que, chez cette mutation, les caractéristiques

---

(1) *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 29, 1932, p. 437-438.

(2) Nos souris brachyures proviennent de l'élevage de Mme Dobrovolskaïa-Zavadskaïa, à l'Institut du radium.

précises des embryons léthaux, permettant de les reconnaître facilement, ont récemment été décrites par Chesley. D'un autre côté, la Souris présente pour nous cet avantage qu'à côté de quelques embryons léthaux on peut toujours trouver des embryons normaux du même âge pouvant servir de témoins.

La technique employée dans nos expériences est la suivante. Nous déterminons d'abord le moment de la fécondation d'une Souris brachyure par un mâle brachyure. Puisque, d'après Chesley, les embryons léthaux sont reconnaissables dès le huitième jour et ne meurent qu'à la fin du dixième, nous ouvrons la femelle au commencement du dixième jour après la fécondation et disséquons stérilement l'utérus sous une loupe binoculaire. Nous trouvons, dans la plupart des cas, une faible proportion d'embryons, présentant les anomalies décrites par Chesley et caractéristique des embryons léthaux (absence de la partie postérieure du corps, de somites, etc.) (1).

Dans chaque expérience, nous utilisons un nombre égal d'embryons léthaux et normaux. Les cultures sont faites, soit en flacons Carrel, soit en goutte pendante et dans des milieux entièrement hétérologues : plasma et extrait embryonnaire de Poulet.

Dans une première série d'expériences nous nous sommes limités à explanter les cœurs des embryons, parce qu'il s'agit là d'un organe contractile et présentant par conséquent un signe sûr de son activité fonctionnelle. Nous avons pu garder les cœurs d'embryons léthaux, en état de faible prolifération pendant deux mois jusqu'ici. Pendant tout ce temps ils présentaient des contractions et ne se distinguaient en rien des témoins.

Nous avons d'autre part cultivé l'ensemble des tissus du corps de l'embryon, moins le cœur. Dans les expériences faites jusqu'ici, nous n'avons pas cherché à isoler tel ou tel tissu; nos cultures contenaient donc un mélange de tissus différents. Pendant le premier mois de culture, nous avons pu constater la prolifération, à côté des fibroblastes, d'un épithélium dont nous n'avons pas déterminé la nature. Pendant le deuxième mois, nous n'avons vu proliférer que des fibroblastes. Ici encore, nous n'avons observé aucune différence entre tissus provenant d'embryons léthaux ou normaux.

Enfin, dans une troisième série d'expériences, nous avons cultivé l'embryon entier avec son cœur. Celui-ci a présenté des contractions actives

---

(1) Au total, dans les expériences effectuées jusqu'ici, nous avons trouvé 9 embryons léthaux sur 36, c'est-à-dire exactement la proportion théorique.

pendant deux semaines, après quoi l'expérience a été arrêtée par une cause accidentelle.

Ces expériences montrent donc qu'au moins trois sortes de cellules (cœur, fibroblastes du corps, épithélium), prélevées sur l'embryon léthal 6 à 12 heures avant sa mort, dans l'utérus de la mère, peuvent survivre pendant des périodes prolongées lorsqu'elles sont explantées *in vitro*. Il est probable que ces tissus, cultivés jusqu'ici pendant deux mois, peuvent proliférer indéfiniment, comme les tissus normaux. Notons aussi que la survie que nous avons obtenue concerne, d'une part, des cellules à l'état de prolifération active (fibroblastes), d'autre part des cellules en exercice de leur activité fonctionnelle (cœur).

Dans les conditions de nos expériences, l'action du facteur léthal de la souris brachyure ne s'exerce donc certainement pas au niveau de toutes les cellules de l'embryon. La mort dans l'embryon des trois espèces de tissus que nous avons réussi à cultiver est donc très probablement due à un effet des corrélations.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence du maltose dans les tubercules frais du* Lathyrus tuberorus *L.* Note de M. A. **Meunier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

On a cru longtemps que le maltose, diholoside réducteur découvert en 1847 par Dubrunfaut, ne se rencontrait pas tout formé dans les espèces végétales.

Des recherches, relativement récentes, ont permis de l'isoler, d'une façon indiscutable, dans les organes souterrains de trois plantes : *Mercuriolis perennis* L. (1), *Umbilicus pendulinus* D. C. (2), *Bolbostemma paniculatum* Franquet (3).

Au cours d'un travail que je poursuis, depuis plusieurs années, sur les glucides des plantes de la famille des Légumineuses, j'ai eu l'occasion d'extraire, des tubercules frais d'une Papilionacée (*Lathyrus tuberosus* L.), une petite quantité de maltose cristallisé.

---

(1) *Jour. Pharm. Chim.*, 7e série, **28**, 1923, p. 148.
(2) *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 1190.
(3) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 890.

Ce sont les essais biochimiques, effectués à différentes périodes de la végétation annuelle, qui m'ont fait soupçonner la présence de cet holoside.

Voici les résultats obtenus en opérant sur une liqueur extractive dont 100$^{cm^3}$ représentaient 100^g d'organes frais :

	Septembre.
Rotation initiale ($l=2$)	+7°35'
Rotation après action de la sucrase	+2.32
Rotation après action de l'émulsine	+2. 8
Rotation après action de la poudre de pancréas	+ 10
Sucre réducteur initial (pour 100$^{cm^3}$)	0^g,793
Sucre réducteur après action de la sucrase	4,338
Sucre réducteur après action de l'émulsine	4,447
Sucre réducteur après action de la poudre de pancréas	4,949

Ces essais indiquent la présence, dans la solution étudiée, d'un principe dextrogyre non hydrolysable par la sucrase et par l'émulsine. Ce produit est dédoublé par la poudre de pancréas qui renferme, comme on le sait, de la maltose. L'indice de réduction diastasique obtenu est de 255 (indice théorique du maltose : 275).

J'ai pu constater, d'autre part, qu'il s'agissait d'un glucide réducteur, fournissant une phénylosazone cristallisée en rosaces, soluble dans l'alcool méthylique et le mélange, à parties égales, d'eau et d'acétone.

Il était intéressant de chercher à isoler, puis à identifier, cet oside. J'ai réussi à l'extraire en partant de 6000^g de tubercules frais de *Lathyrus tuberosus* L.

La technique peut se résumer de la façon suivante :

J'ai fait agir la sucrase de levure sur une solution aqueuse qui renfermait, pour 100^g de saccharose, 8^g environ de glucide inconnu.

Sous l'action de la sucrase, le saccharose s'est trouvé rapidement hydrolysé, ce qui a facilité l'utilisation ultérieure du *Saccharomyces Marxiamus* Hansen, levure qui ne touche pas au maltose.

J'ai transformé ensuite le sucre en maltosate dc baryum par addition, à 0°, d'une quantité calculée d'hydroxyde de baryum. Par décomposition de cette combinaison barytique et concentration, il est resté un résidu sirupeux qui fut épuisé, à l'ébullition, par de l'alcool à différents titres. La cristallisation s'est produite, après quelques jours de repos, dans l'alcool à 85°.

Voici les propriétés du produit purifié et séché à l'air :

Desséché dans le vide sulfurique, puis rapidement à l'étuve à + 105°, il

perd 4,86 pour 100 d'eau (perte théorique pour $C^{12}H^{22}O^{11}H^2O$, 5 pour 100). Il possède la mutarotation ascendante : son pouvoir rotatoire stable est

$$\alpha_D = +130° \quad (p = 0,132,\ v = 10,\ l = 2,\ \rho = +3°26').$$

Par la méthode de M. G. Bertrand, 1^g de produit cristallisé réduit comme $0^g,536$ de glucose.

Le poids moléculaire, déterminé par la méthode à l'iode et au carbonate de sodium de M. Bougault, a été trouvé de 358 (maltose, 360).

Enfin par action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre, j'ai obtenu en partant du corps inconnu un dérivé qui, après plusieurs réinstallations dans l'alcool, présentait le point de fusion de l'octoacétylmaltose (156°).

Tous ces chiffres sont suffisamment concordants pour me permettre d'identifier le glucide isolé au maltose et de signaler, par suite, la présence de ce diholoside, en très petite quantité, dans les tubercules frais du *Lathyrus tuberosus* L.

La gesse tubéreuse est la quatrième plante à maltose signalée, jusqu'à ce jour, dans le règne végétal.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $16^h 30^m$.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 26 juin 1933.)

Page 1945, ligne 10 de la Correspondance, *au lieu de* Leçons sur les Fondations, *lire* Leçons sur les Fonctions.